JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 86.

LEIPZIG, 1912.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt

des sechsundachtzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(12. Juni 1912.)

Seit

I. Fritz Reitzenstein und Gottlieb Bönitsch: Farbwirkung und Absorption des β-Oxyacroleins und der Ameisensäure 1

II. Fritz Reitzenstein und Gottlieb Bönitsch: Farbwirkung und Absorption der Dirosanilidine der Ameisensäure 58

III. Fritz Reitzenstein und Gottlieb Bönitsch: Einwirkung von Propargylacetal auf merkurierte Amine . 73

Erich Müller, S. Wegelin und E. Kellerhoff: Die Kupfersalze der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure . . . 82

E. Erdmann: Erwiderung auf die Bemerkung von H. Staudinger über die Autoxydation von Trichloräthylen . 111

Drittes und viertes Heft.

(2. Juli 1912.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

117. Theodor Curtius und Karl Kof: Über die Reduktion der Ketonhydrazine und Ketazine des Tetramethyl-p-diaminobenzophenons und Fluorenons . 113

118. Hartwig Franzen: Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Cyankalium 133

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

XII. A. Gutbier und F. Flury: Über Halogenosalze des Tellurs 150

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CI. W. König: Zur Frage der Konstitution der Cyaninfarbstoffe 166

Mitteilung aus dem Laboratorium der Universität Giessen (Prof. Naumann).

Hans von Liebig: Über die Armstrongsche Benzolformel 175

A. Lipp und E. Kuhn: Zur Kenntnis des Ghedda- oder indischen Wachses 184

Frédéric Reverdin und Franz Liebl: Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf einige aromatische Nitramine 200

Fünftes und sechstes Heft.

(19. Juli 1912.)

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

I. Hans Stobbe: Semicyklische 1,5-Diketone der Cyklopentanreihe 209

II. Hans Stobbe: Optisch aktive semicyklische 1,5-Diketone der Cyklohexanreihe 218

III. Hans Stobbe und Arthur Rosenburg: Bicyklischer Ketonalkohol durch Addition von Menthon an Benzalacetophenon 226

IV. Robert Georgi: Semicyklisches 1,5-Diketon aus Cyklopentanon und Benzalacetophenon 232

V. Curt Striegler: Semicyklische 1,5-Diketone durch Addition von Cyklopentanon an Piperonylidenacetophenon und Anisylidenacetophenon 241

VI. Arthur Rosenburg: Stereoisomere semicyklische 1,5-Diketone aus 3-Methylcyklohexanon und Benzalacetophenon 250

VII. Curt Striegler: Zwei stereoisomere semicyklische 1,5-Diketone aus 3-Methylcyklohexanon und Piperonylidenacetophenon 257

VIII. George S. Cruikshanks: Semicyklische 1,5-Diketone durch Addition von 3-Methylcyklohexanon an Anisylidenacetophenon und an Dibenzalaceton 269

IX. Robert Georgi und Alexander Schwyzer: Versuche, d-Fenchon oder Campher an Benzalacetophenon oder an andere α,β-ungesättigte Ketone zu addieren 273

Seite

C. Willgerodt und Alexis Ucke: p-Jodbenzaldehyd und Derivate mit ein- und mehrwertigem Jod 276
Knut Parek: Mono- und Dibenzyl-α-phenäthylamin . . . 284

Siebentes Heft.

(10. August 1912.)

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

XIII. Otto Fischer und Hugo Ziegler: Zur Kenntnis des α-Methylanthracens und einiger Anthracenderivate 289
XIV. Otto Fischer und Hugo Ziegler: Über Oxoniumsalze einiger Oxyanthrachinonäther . . . 297
K. B. Hofmann: Über die Kenntnis der klassischen Völker von den Vitriolen und der Stypteria 305

Aus dem Chemischen Laboratorium der St. Petersburger Universität.

J. Rabcewicz-Zubkowsky: Über die Einwirkung von Alkylaten auf Ester der Mineralsäuren 318
W. Tischtschenko, L. J. Woelz und J. Rabcewicz-Zubkowsky: Zur Kenntnis des Mechanismus der Reaktion von Cannizzaro 322
Alfred Benrath: Über photochemische Reaktionen in wäßriger Lösung 336

Achtes und neuntes Heft.

(12. September 1912.)

Mitteilungen aus dem Laboratorium der Lehrkanzel für chemische Technologie organischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien.

Robert Medinger: Salze der Aminophenole mit zweibasischen Säuren 345
A. Krammer: Zur Kenntnis der aromatischen Harnstoffe 359
Wilhelm Vaubel: Die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung von Aragonit und Kalkspat 366
A. E. Tschitschibabin: Über die Valenz des Kohlenstoffatoms in sogen. „ungesättigten“ Verbindungen . . . 381
Ernst Deussen: Zur Prüfung der Reinheit optisch aktiver Verbindungen (2. Mitteilung) 425
Franz Kunckell und Hanns Schneider: Über den 4,5—4′,5′-Tetramethylindigo 429
F. Mauthner: Berichtigung über die Verkettung der Phenolcarbonsäuren 432

Zehntes und elftes Heft.

(12. Oktober 1912.)

Seite

Rutger C:son Heyl: Über Malzdiastase und die Einwirkung von Kaliumphosphaten auf dieselbe 433

Lizzie Petterson: Über einige Metallsalze und komplexe Metallderivate der Cyancarbonsäuren und deren Ester. (Erste Mitteilung) 458

Mitteilung aus dem Laboratorium der Universität Giessen (Prof. Naumann).

Hans von Liebig: Über Fluorescein 472

Franz Kunckell und Richard Lillig: Über einen roten Indigo, den 4,4′-Dimethyl-5,5′-dichlorindigo 517

Franz Kunckell und Georg Ulex: Rationelle Darstellung der Benzolhomologen 518

Zwölftes Heft.

(22. November 1912.)

Mitteilung aus dem Technischen Laboratorium der Universität Kiew.

Joh. Jegorow: Über eine neue Bestimmungsmethode des Ortes der doppelten Bindung 521

K. Gebhard: Das Benzolproblem 540

L. Tschugaeff: Bemerkungen zur Abhandlung von Ernst Deussen: „Über eine neue Methode zur Prüfung optisch aktiver Verbindungen, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Rotationsdispersion“ 545

F. Mauthner: Über die Verkettung der Phenolcarbonsäuren. (Richtigstellung) 550

Berichtigungen 551

Autorenregister 552

Sachregister 555

Formelregister 561

Farbwirkung und Absorption der Dirosanilidine des β-Oxyacroleins und der Ameisensäure;

von

Fritz Reitzenstein und **Gottlieb Bönitsch.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

I. Farbwirkung und Absorption der Dirosanilidine des β-Oxyacroleins.

v. Kostanecki[1]) stellte vor Jahren den interessanten Versuch einer Systematik der organischen Farbstoffe auf. Er unterschied Farbstoffe mit einem und Farbstoffe mit mehreren Chromophoren. Diese letzteren teilte er ein in Farbstoffe mit streptostatischen Chromophoren (d. i. Chromophoren vom Ketontypus) und Farbstoffe mit cyclostatischen Chromophoren[2]) (d. i. solchen vom Chinontypus). Als Beispiele solcher Chromophore, die alle eine durch Doppelbindung veranlaßte größere Strukturdichte auszeichnet, seien erwähnt:

$$C{=}C \qquad C{=}O \qquad C{=}S \qquad C{=}N \qquad N\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix} \qquad N{=}N.$$

Wenn wir für die Triphenylmethanfarbstoffe die Chinonformel annehmen und nach den von Nietzki, bzw. E. und O. Fischer zuerst entwickelten, jetzt meist acceptierten Anschauungen den Methylenchinonkomplex als wesentlichen Faktor für das Auftreten der Färbung ansehen, müssen wir die Rosanilinfarbstoffe der eben erwähnten Klassifizierung entsprechend zu den Farbstoffen mit cyclostatischen Chromophoren rechnen, in denen C=C und C=N chinonartige Chromophore bilden.

---

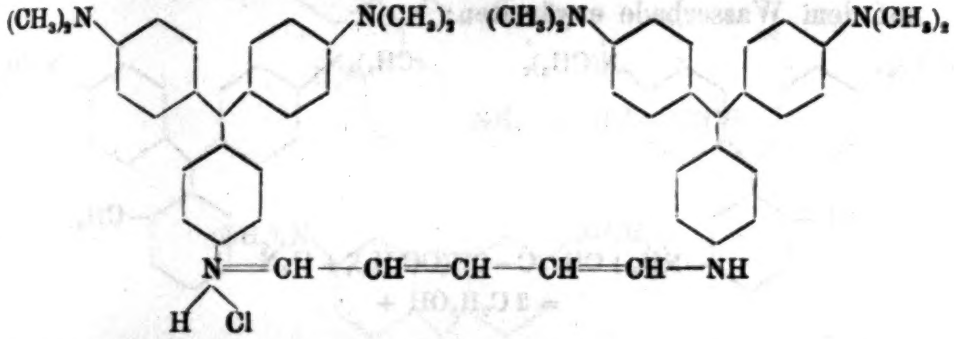
[1]) Verhandlungen der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft. (Zürich 1896).

[2]) Die cyclostatischen Chromophore stehen im geschlossenen Ring, die streptostatischen in offener Kette. (Nietzki: Chemie der organ. Farbstoffe, 5. Aufl., S. 13).

Für die von Claisen[1]) durch Einwirkung von einem Molekül Propargylacetal auf 2 Mol. salzsaures Anilin erhaltene gelbe Verbindung, für die er die Strukturformel

$$C_6H_5N{=}CH{-}CH{=}CH{-}NH.C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

gleicher Weise Verbindungen eignen, deren streptostatische Chromophore symmetrisch zu zwei gleichen, cyclostatische Chromophore enthaltenden Atomkomplexen liegen. Reitzenstein und Rothschild[1]) haben bereits symmetrische Verbindungen[2]) mit streptostatischen und cyclostatischen Chromophoren durch Kondensation von Dinitrophenylpyridinchlorid mit Tetramethyltriaminotriphenylmethanen dargestellt.



Diese Untersuchung ergab das Resultat, daß durch die Verkupplung zweier Triphenylmethanfarbstoffmoleküle mit der Pentamethinkette eine Vertiefung der Nüance und ein etwas klarerer Farbton erzielt wird. Reitzenstein und Schwerdt[3]) haben dann auch 2 Mol. des aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paratoluidin in konzentrierter Schwefelsäure gewonnenen Kondensationsproduktes durch eine nur ein streptostatisches Chromophor C=C enthaltende Trimethingruppe in Verbindung gebracht und gefunden, daß nach Oxydation der Leukobase der für die fünfgliedrige Kohlenstoffkette charakteristische blaue Ton vollständig verschwindet und ein tannierte Baumwolle zeisiggrün färbender Farbstoff entsteht.

Um den Einfluß, den die Trimethingruppe auf andere Triphenylmethanfarbstoffe ausübt, kennen zu lernen, haben wir die Untersuchung auf einfache und methylierte von O. Fischer, Noelting und Reitzenstein beschriebene Leukaniline ausgedehnt.

---

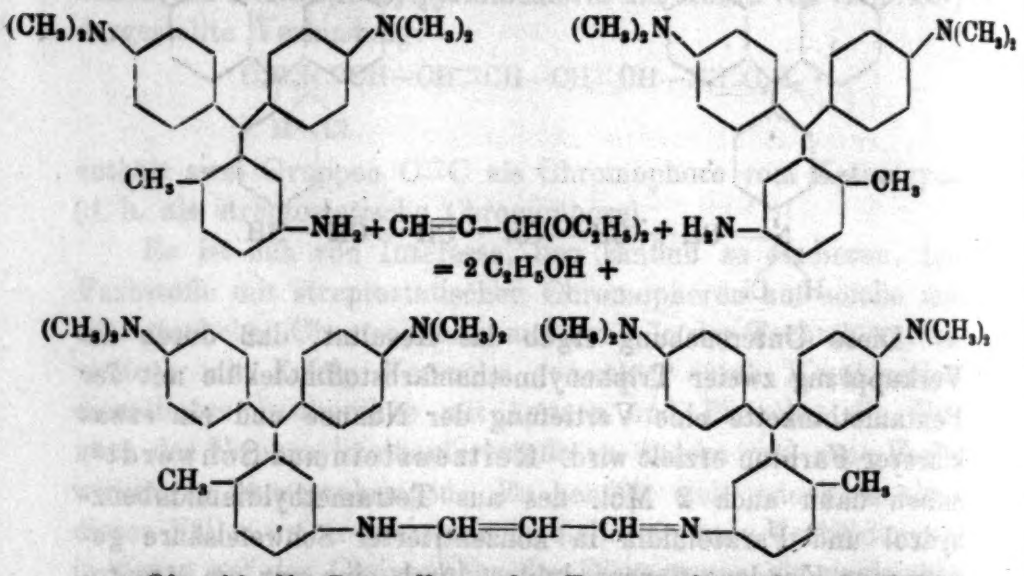
[1]) Reitzenstein u. Rothschild, dies. Journ. [2] 73, 193.

[2]) Vollkommene Symmetrie besitzen diese Verbindungen allerdings nicht. Während an dem einen Triphenylmethanrest sich eine Imidgruppe befindet, ist an dem andern ein tertiäres Stickstoffatom mit der Pentamethinkette verknüpft.

[3]) Reitzenstein u. Schwerdt, dies. Journ. [2] 75, 369.

Zur Gewinnung dieser Verbindungen können verschiedene Wege zum Ziele führen.

Reitzenstein und Schwerdt[1]) erhielten sie, indem sie nach einer, von Claisen angegebenen Reaktion die salzsaure Lösung der durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paratoluidin in konz. Schwefelsäure bereiteten Leukobase mit der entsprechenden Menge Propargylacetal auf dem Wasserbade erwärmten:



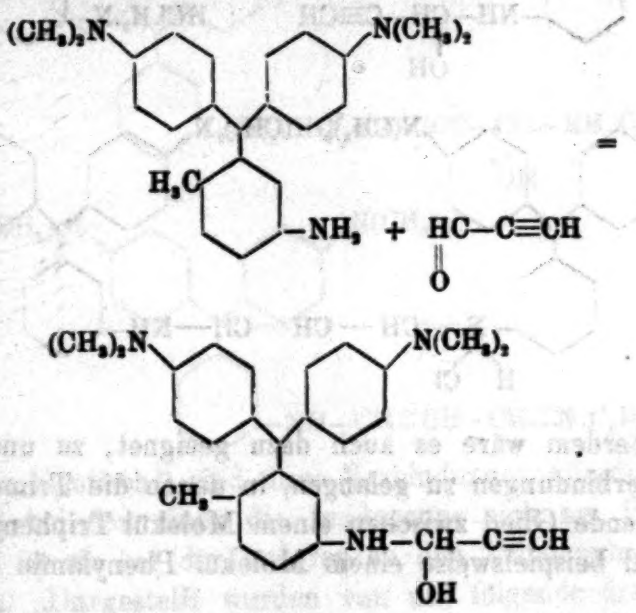
Obwohl die Darstellung des Propargylacetals mit einigen Schwierigkeiten und Unkosten verknüpft ist, bedienten auch wir uns fast nur dieser Methode. Die salzsauren Salze konnten trotz längerem Stehen und teilweisem Eindampfen nicht immer in fester Form zur Ausscheidung gebracht werden. Es wurde daher aus den Lösungen durch Ausfällen mit Ammoniak die Base frei gemacht und diese analysiert.

Andere Bildungsweisen bestehen nach Claisen darin, daß man freien Propargylaldehyd mit einem Amin im Überschuß behandelt oder freien Propargylaldehyd mit essigsaurem Amin zusammmischt. Diese Darstellungsmethoden sind besonders deswegen nicht angebracht, weil sie erst die noch dazu keineswegs quantitativ verlaufende Umwandlung des Propargylacetals in Propargylaldehyd nötig machen.

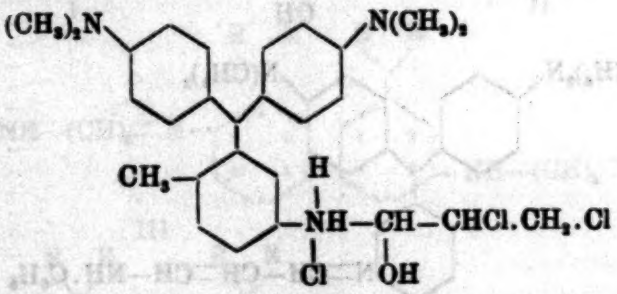
Läßt man überschüssigen Propargylaldehyd[2]) auf Anilin

[1]) A. a. O. [2]) Claisen, a. a. O.

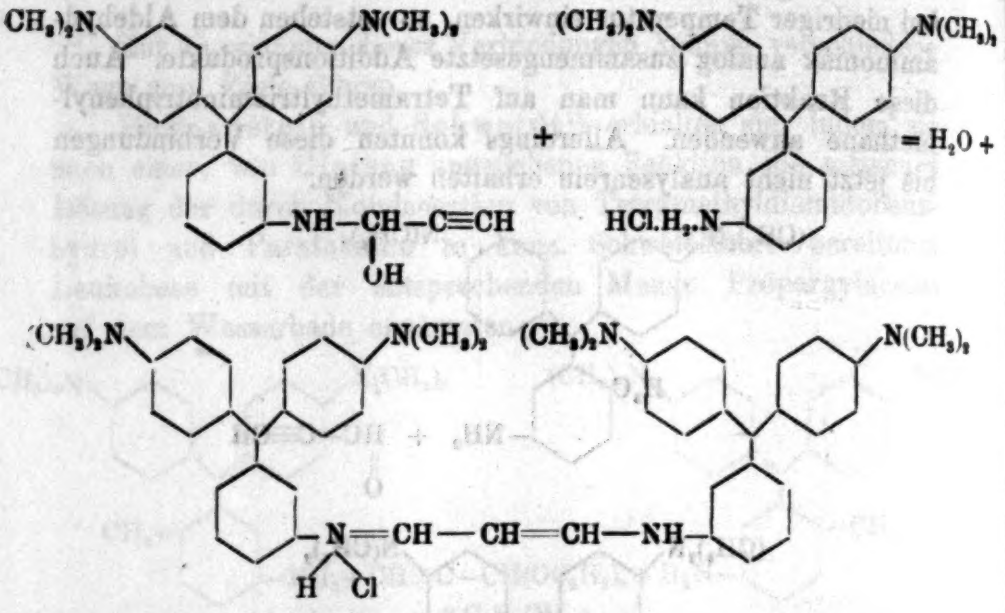
bei niedriger Temperatur einwirken, so entstehen dem Aldehydammoniak analog zusammengesetzte Additionsprodukte. Auch diese Reaktion kann man auf Tetramethyltriaminotriphenylmethane anwenden. Allerdings konnten diese Verbindungen bis jetzt nicht analysenrein erhalten werden.



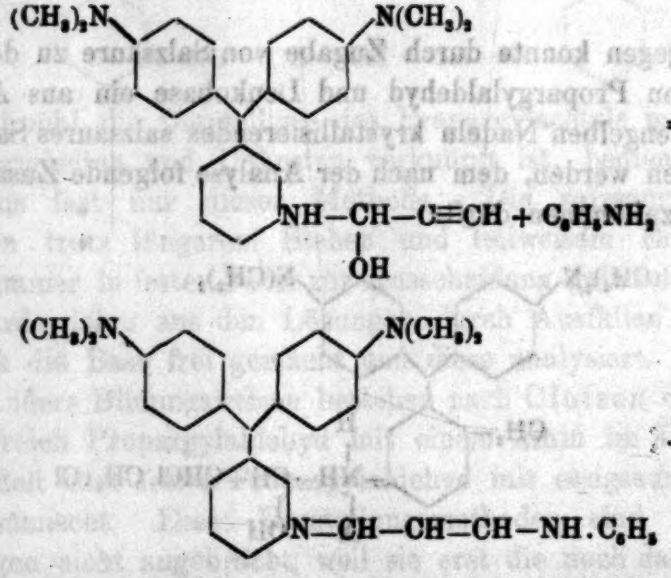
Dagegen konnte durch Zugabe von Salzsäure zu dem Gemisch von Propargylaldehyd und Leukobase ein aus Alkohol in zitronengelben Nadeln krystallisierendes salzsaures Salz ausgeschieden werden, dem nach der Analyse folgende Zusammensetzung zukommen dürfte:



Auch das Monamin des Propargylaldehyds könnte mit einem weiteren Molekül eines salzsauren Leukanilins in Reaktion gebracht und in ein Dileukanilidin des β-Oxyacroleins übergeführt werden:



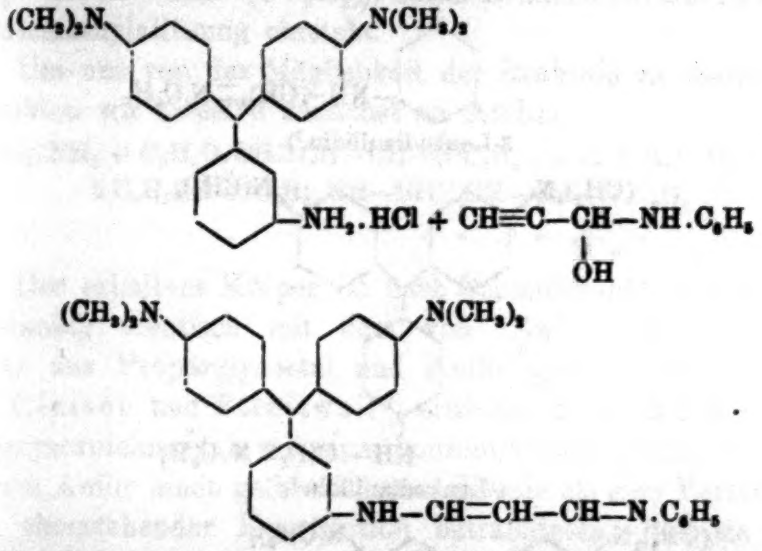
Außerdem wäre es auch dazu geeignet, zu unsymmetrischen Verbindungen zu gelangen, in denen die Trimethinkette das bindende Glied zwischen einem Molekül Triphenylmethanamin und beispielsweise einem Molekül Phenylamin bildet:



Da wir aber bis jetzt das Propargylaldehydleukanilin nicht in vollkommen reinem Zustand gewinnen konnten, zogen wir es vor, umgekehrt zu verfahren, zuerst das einfache Additionsprodukt des Propargylaldehyds mit Phenyl- bzw. Tolylamin

darzustellen und dann dieses mit salzsauren Salzen von Leukanilinen zu kondensieren.

Der Reaktionsverlauf ist folgendes:

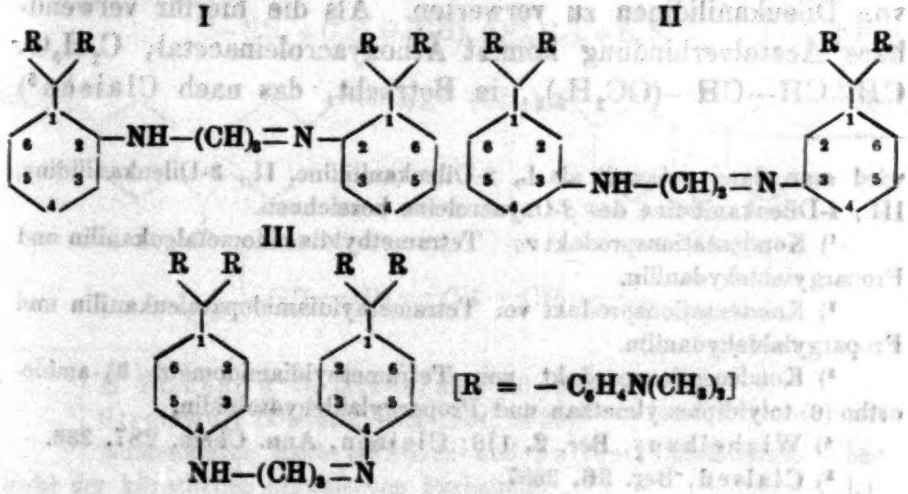


Ganz identisch[1]) sind diese Verbindungen allerdings nicht. Während bei den einen die Imidgruppe sich am Phenylrest befindet, ist sie bei den anderen an den Triphenylmethanrest gebunden. Dargestellt wurden von uns folgende drei unsymmetrische Leukodianilidine[2]) des β-Oxyacroleins:

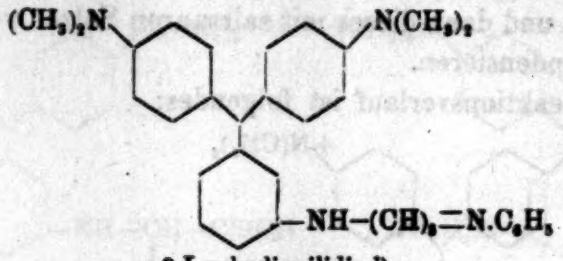
---

[1]) Wenn man nicht virtuelle Tautomerie annimmt (v. Pechmann, Ber. 28, 876).

[2]) Die unsymmetrischen Leukobasen des β-Oxyacroleins nennen wir Leukodianilidine, die symmetrischen Dileukanilidine. Die Leukobasen von folgender Konstitution:

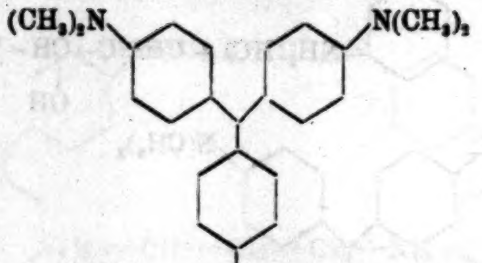


I.



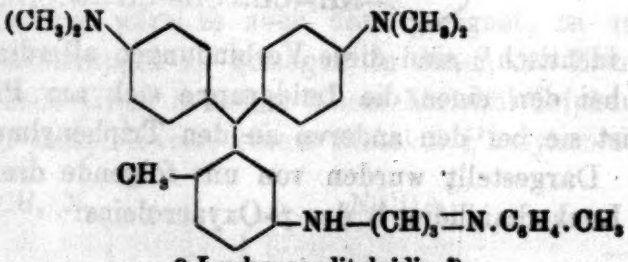
3-Leukodianilidin [1])

II.



4-Leukodianilidin [2])

III.



3-Leukoparaditoluidin. [3])

Die Darstellung des Diphenylmethanimidins durch Erhitzen von Anilin und Orthoameisensäureester [4]) legte den Gedanken nahe, eine analoge Reaktion auch zur Gewinnung von Dileukanilidinen zu verwerten. Als die hierfür verwendbare Acetalverbindung kommt Äthoxyacroleinacetal, $C_2H_5O.CH{=}CH{-}CH{-}(OC_2H_5)_2$, in Betracht, das nach Claisen [5])

---

wird man dann rationell als I., 2-Dileukanilidine, II., 3-Dileukanilidine, III., 4-Dileukanilidine des β-Oxyacroleins bezeichnen.

[1]) Kondensationsprodukt von Tetramethyldiamidometaleukanilin und Propargylaldehydanilin.

[2]) Kondensationsprodukt von Tetramethyldiamidoparaleukanilin und Propargylaldehydanilin.

[3]) Kondensationsprodukt von Tetramethyldiamidometa-(3)-amido-ortho-(6)-tolyldiphenylmethan und Propargylaldehydtoluidin.

[4]) Wichelhaus, Ber. 2, 116; Claisen, Ann. Chem. 287, 366.

[5]) Claisen, Ber. 36, 3667.

aus Propargylacetal oder dem von E. Fischer und Giebe[1]) bereiteten α-Brom-β-äthoxylpropionaldehydacetal, $C_2H_5O.CH_2-CHBr-CH-(OC_2H_5)_2$, durch Erhitzen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung entsteht.

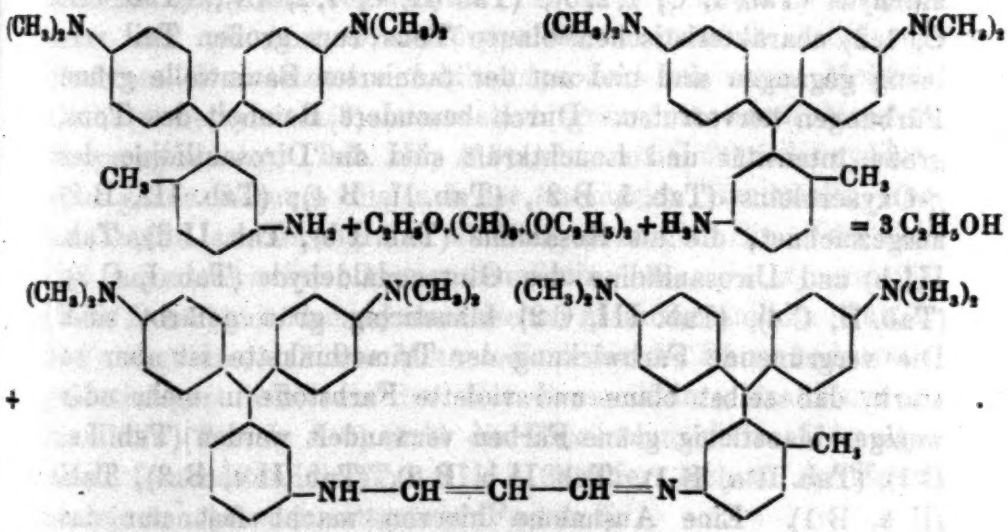
Um uns von der Möglichkeit der Reaktion zu überzeugen, erprobten wir dieselbe zunächst an Anilin:

$$C_6H_5.NH_2 + C_2H_5O.CH{=}CH-CH-(OC_2H_5)_2 + HCl.H_2N.C_6H_5 =$$
$$3\,C_2H_5OH + C_6H_5.NH-CH{=}CH-CH{=}\underset{\underset{H\quad Cl}{\diagup\diagdown}}{N}.C_6H_5$$

Der erhaltene Körper ist nach Schmelzpunkt und Analyse vollständig identisch mit dem von Claisen und Walter Peltz aus Proparglyacetal und Anilin gewonnenen Produkt.

Claisen und Streitwolf[2]) erhielten durch Schütteln des Äthoxyacroleinacetals mit einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Anilin einen gelben Körper, den sie als eine Verbindung von obenstehender Konstitution betrachteten, den sie aber nicht weiter identifizierten.

In gleicher Weise verlief nun auch die Kondensation von Tetramethyldiparaamidometa(3)-amidoortho(6)-tolyldiphenylmethan[3]) mit β-Äthoxyacroleinacetal, die in alkoholischer Lösung ausgeführt wurde:



[1]) E. Fischer u. G. Giebe, Ber. 30, 3056.

[2]) Streitwolf (Dissert., Kiel 1904, S. 29).

[3]) Nomenklatur nach Schultz und Julius (Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe).

Da α-Brom-β-äthoxylpropionaldehydacetal, das, wie oben bemerkt, leicht in Äthoxyacroleinacetal übergeführt werden kann, direkt aus Acroleindibromid durch Erhitzen mit einprozent. Salzsäure und absolutem Alkohol erhalten und dadurch der teure Orthoameisensäureester vermieden wird, eröffnet die Kondensation mittels Äthoxyacroleinacetal einen Weg auf bequeme und billige Weise Dileukanilidine des β-Oxyacroleins in analysenreinem Zustand zu gewinnen. Leider wurde diese Methode erst gefunden, als bereits alle zur Verwendung gekommenen Tetramethyltriaminotriphenylmethane mit Propargylacetal in durch eine Trimethingruppe vereinigte Diamine verwandelt waren.

Die so erhaltenen gelben Leukobasen wurden durch Chloranil in alkoholisch essigsaurer Lösung der Oxydation unterworfen und zur Beurteilung des Farbtons auf tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle fixiert. Als Resultat der Ausfärbung ergab sich, daß die einfachen und methylierten Tetramethyldirosanilidine des β-Oxyacroleins (Tab.[1]) I, B, 1,2,3) (Tab. II, B, 1,2,3,4); (Tab. III, B, 1,2) im allgemeinen des für die Tetramethylrosaniline (Tab. I, a, b, c) (Tab. II, a, b, c, d); Tab. III, a, b) und Tetramethyldirosanilidine des Glutaconaldehyds (Tab. I, C, 1, 2, 3); (Tab. II, C, 1, 2, 3, 4); (Tab. III, C, 1, 2) charakteristischen blauen Tons zum großen Teil verlustig gegangen sind und auf der tannierten Baumwolle grüne Färbungen hervorrufen. Durch besondere Reinheit des Tons, große Intensität und Leuchtkraft sind die Dirosanilidine des β-Oxyacroleins (Tab. I, B 2), (Tab. II, B 4); (Tab. III, B 2) ausgezeichnet, die als Rosaniline (Tab. I b), Tab. II d), Tab. III b) und Dirosanilidine des Glutaconaldehyds (Tab. I, C 2), (Tab. II, C 4), (Tab. III, C 2) blaustichig grün gefärbt sind. Die vergrünende Farbwirkung der Trimethinkette ist aber so stark, daß selbst blaue und violette Farbstoffe in mehr oder weniger blaustichig grüne Farben verwandelt werden (Tab. I a, B 1), (Tab. II a, B 1), (Tab. II b, B 2), (Tab. II c, B 3), Tab. III a, B 1). Eine Ausnahme hiervon macht fast nur das Tetramethylparadirosanilidin des β-Oxyacroleins (Tab. I c, B 3), das auf der Faser ein dunkles Blau bildet.

[1]) Der Dissertation von G. Bönitsch (Würzburg 1910) sind Farbtabellen beigegeben, auf die wir hier verweisen müssen.

Vergleichen wir die Ausfärbungen der Rosaniline, der Dirosanilidine des β-Oxyacroleins und des Glutaconaldehyds untereinander, so sehen wir, daß nur für zwei Farbstoffe der Farbton in kontinuierlicher Reihe entsprechend der größeren Zahl der Methingruppen reiner und intensiver wird.

1. Tetramethylmetarosanilin (Tab. I b), 3-Dirosanilidin des β-Oxyacroleins (Tab. I, B 2), 3-Dirosanilidin des Glutaconaldehyds (Tab. I, C 2) geben die Reihe: Blaugrün, Dunkelgrün, blaustichig klares Grün.

2. Tetramethylpararosanilin (Tab. I c) und die beiden entsprechenden 4-Dirosanilidine (Tab. I, B 3, C 3): Violett, Dunkelblau, helleres Blau.

Metamethylparaaminomalachitgrün (Tab. II a) und Orthomethylparaaminomalachitgrün (Tab. II b) verlieren als Dirosanilidine des β-Oxyacroleins (Tab. II, B 1, B 2) ihre charakteristische Nüancierung und gehen in beinahe gleiche blaugrüne, wenig intensive Töne über. Bemerkenswert ist die grüne, nur wenig bläulichen Ton mehr zeigende Färbung des Tetramethylorthodirosanilidins des β-Oxyacroleins (Tab. I, B 1), während der Grundkörper, oxydiertes Ortholeukanilin, tannierte Baumwolle dunkelblau anfärbt (Tab. I a). Auch das 2-Dirosanilidin des Glutaconaldehyds (Tab. I, C 1) zeigt im Gegensatz zum gleichen Grundkörper einen grünlich hellblauen Farbton. Das salzsaure Additionsprodukt von einem Molekül Ortho(6)methylmeta(3)aminomalachitgrün mit einem Molekül Propargylaldehyd (Tab. III, A 3) gibt, mit Chloranil oxydiert, eine grüne Lösung, die auf der tannierten Baumwolle eine leuchtende schlangengrüne Färbung erzeugt. Ein Vergleich des asymmetrischen Metarosdianilidins des β-Oxyacroleins (Tab. I, A 2) mit dem symmetrischen Metadirosanilidin (Tab. I, B 2) zeigt uns, daß das Metarosdianilidin die Faser bedeutend gelbstichiger färbt, als das Metadirosanilidin. Das Pararosdianilidin (Tab. I, A 3) färbt die Faser blauviolett. Das oxydierte Leukoditoluidin (Tab. III, A 2) fixiert sich auf der Faser als ein leuchtender sattgrüner Farbstoff.

Außer diesen Ausfärbungen auf tannierte Baumwolle, die als chemische Prozesse aufgefaßt werden dürfen, und die mit den Farblösungen nicht übereinzustimmen brauchen, wurden auch die Lösungen der Farbstoffe selbst mit einander ver-

glichen. Es empfiehlt sich, hierzu nicht zu konzentrierte Lösungen zu nehmen, weil sonst die Farbunterschiede nicht klar zu tage treten, oder überhaupt nicht bemerkbar sind. Die im durchscheinenden Licht betrachteten Lösungen hatten eine Verdünnung 1:5000. Die Farblösungen stimmen im allgemeinen mit den Ausfärbungen auf Baumwolle überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Grundkörper:		Dirosanilidine des β-Oxyacroleins:
Orthoaminomalachitgrün:	hellrotviolett	gelbstichiggrün.
Metaaminomalachitgrün:	blaustichigrün	dunkelgrün.
Paraaminomalachitgrün:	dunkelpurpurn	rotviolett.
Metamethylparaaminomalachitgrün:	hellrotviolett	günstichig dunkelblau.
Kondensationsprodukt von Metatoluidin u. Michlers Hydrol in HCl:	blauviolett	grünlichblau.
Meta(5)methylortho(2)-aminomalachitgrün:	rötlichblau	grünlich hellblau.
Paramethylmetaaminomalachitgrün:	blaugrün	dunkelgrün.
Kondensationsprodukt von Metatoluidin und Michlers Hydrol in konz. H_2SO_4:	blauviolett	grünlichblau.
Ortho(6)methylmeta(3)-aminomalachitgrün:	blaugrün:	gelbgrün.

Grundkörper.		Rosdianilidine des β-Oxyacrolein:
Metaaminomalachitgrün:	blaustichiggrün	gelbstichiggrün.
Paraaminomalachitgrün:	dunkelpurpurn	dunkelrot.
Ortho(6)methylmeta(3)-aminomalachitgrün:	blaugrün	gelbstichiggrün.

Da aber unser Auge uns nur ein subjektives Urteil über Farben gibt und eigentlich verschieden gefärbte Lösungen auf unser Auge den Eindruck derselben Farbe hervorbringen, wurden auch die Absorptionsspektra der Farbstoffe in den Kreis der Untersuchung gezogen, um mittels der genauen und empfindlichen spektroskopischen Methode die farbändernde Kraft der Trimethingruppe auf zwei mit ihr verbundene Triphenylmethanreste näher zu charakterisieren.

Zur spektroskopischen Untersuchung wurden zunächst die alkoholischen Lösungen der Rosaniline, Dirosanilidine und Rosdianilidine des β-Oxyacroleins in der Verdünnung 1:5000 benutzt. Die Breite der zweiseitig begrenzten Absorptions-

bänder einer solchen Lösung zu bestimmen, verspricht auch für das vergleichende Studium verwandter Verbindungen wenig Erfolg, weil sie mit der Dispersion und Lichtstärke des Spektroskops, mit der Helligkeit der Lichtquelle, mit dem Produkt aus Konzentration und Schichtdicke veränderlich sind. Auch die ungleiche Gestalt und teilweise Verschwommenheit ließen die Streifen selbst bei Einhaltung annähernd gleicher Bedingungen als ungenügend für genauere Messungen erscheinen. Dagegen konnte im violetten Felde des Spektrums die Beobachtung gemacht werden, daß bei den Dirosanilidinen und Rosdianilidinen des β-Oxyacroleins ein Teil des Violetts ausgelöscht wird. Eine besonders starke Verschiebung gegen den weniger brechbaren Teil des Spektrums zeigen die rein grün gefärbten Dirosanilidine wie 3-Dirosanilidin (Kurv.-Tab. IV, 2), Kondensationsprodukt von Paramethylmetaaminomalachitgrün mit Propargylacetal (Kurv.-Tab. IV, 7), Kondensationsprodukt von Ortho-(6)-methylmeta-(3)-aminomalachitgrün mit Propargylacetal (Kurv.-Tab. IV, 9). In gleicher Weise verhalten sich die Rosdianilidine des β-Oxyacroleins. Während das 4-Rosdianilidin nur ein kurzes Absorptionsband im Violett besitzt, erstrecken sich die einseitigen Absorptionsstreifen des gelbgrünen 3-Rosdianilidin und 3-Rosditoluidin (die sich von blaugrünen Rosanilinen ableiten) äußerst weit nach links in das sichtbare Spektrum (Kurv.-Tab. 1, 2, 3, 4).

Als charakteristisch und unveränderlich für eine gefärbte Lösung darf nach einem durch viele Untersuchungen geprüften Gesetz eigentlich nur das Dunkelheitsmaximum des Absorptionsstreifens gelten. Dasselbe bildet eine wichtige physikalische Konstante, die, wie Formánek[1]) nachweist, in vielen Fällen zur qualitativen Analyse von Farbstoffen verwendbar ist. Ihre Messung ist allerdings mit Schwierigkeiten verbunden, weil sich das Absorptionsmaximum nicht als eine scharf begrenzte Linie von den nächstliegenden Teilen abhebt, sondern sich meist als ein breiteres, gleichmäßig dunkles Band darstellt. Für genaue Bestimmungen hat sich als zuverlässig das Verfahren von G. Krüss bewährt, der die Farblösung so lange verdünnt, bis der Streifen eben noch deutlich sichtbar ist, durch weiteres

[1]) Formánek, Qualitat. Spektralanalyse anorg. u. org. Körper 1905.

Verdünnen aber zu verblassen anfängt. Durch Vergleichsversuche konnte Formánek feststellen, daß man auf diese Weise bei einfacher Okularbeobachtung der Absorptionsstreifen dieselben Resultate erzielen kann, wie mit der photographischen Methode, wenn man nur die von ihm gegebenen Beobachtungsmaßregeln bei der Untersuchung organischer Farbstoffe beachtet. Bevor man aber die Lage des Dunkelheitsmaximums ermittelt, gilt es zunächst auch die Form des Absorptionsbandes zu berücksichtigen. Je nachdem nämlich die Chromophore, Chromogene, die Anzahl der auxochromen Gruppen, sowie ihre Stellung verschieden ist, zeigen auch die Lösungen eines Farbstoffes verschiedene Formen von Absorptionsstreifen.[1])

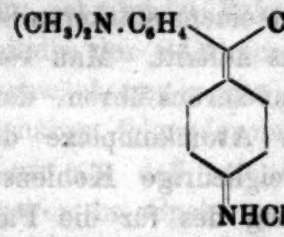
Farbstoffe, die sich von Paratriaminotriphenylmethanen ableiten (Paratriaminorosaniline: p-Fuchsin, Fuchsin, Neufuchsin, Methylviolett, Krystallviotett usw.), haben nach den Untersuchungen Formáneks[2]) in konzentrierter Lösung drei symmetrische Streifen, von denen zwei, gegen das rote Ende nahe aneinanderliegend, einen intensiven Doppelstreifen bilden, während der dritte, von den beiden durch einen größeren Zwischenraum getrennt, gegen das violette Ende des Spektrums gelegen ist. Verdünnt man die Lösung vorsichtig, so sieht man bei entsprechender Konzentration den Doppelstreifen zu einem Hauptstreifen zusammenschmelzen, dessen Absorptionsmaximum sich in der Mitte der Absorptionsmaxima der beiden ursprünglichen Streifen befindet. Das linke Absorptionsband ist dann meist nur als ein schwächerer Nebenstreifen sichtbar, dessen sprektale Lage häufig nur schwierig zu messen ist. Da die durch Oxydation von Diparaaminotriphenylmethanen gewonnenen Farbstoffe in verdünnter wäßriger alkoholischer Lösung nur einen Doppelstreifen erkennen lassen, ist man mit Formánek zur Annahme berechtigt, daß der bei den Triparaaminorosanilinen auftretende Nebenstreifen seine Enstehung der dritten auxochromen Gruppe ($C_6H_4.NH_2$) verdankt. In gleicher Weise führt Formánek jeden der beiden nahe

[1]) Formánek benützt die Form der Absorptionsstreifen zur Klassifikation der Farbstoffe (s. a. F. Melde, Über Absorption des Lichtes bei farbigen Flüssigkeiten, Pogg. Ann. 126, 264).

[2]) Zeitschr. für Farben- und Textilchemie II, S. 74.

aneinander liegenden Streifen auf je eine auxochrome Gruppe ($C_6H_4.NH_2$) zurück.

Auch das Tetramethyltriparaaminorosanilin



zeigt als charakteristische Form einen Haupt- und einen Nebenstreifen. Die blaugrüne Lösung des Orthoaminomalachitgrüns und die bläulichgrüne Lösung des Metaaminomalachitgrüns, in denen die dritte Aminogruppe eine andere Stellung als die Parastellung einnimmt, geben nicht mehr drei symmetrische Streifen (d. h. Doppelstreifen und Nebenstreifen), sondern nurmehr den für die Diparaaminoderivate charakteristischen einen Doppelstreifen (bzw. einfachen Absorptionsstreifen).

Da also je nach der Stellung der Aminogruppe die Form der Absorptionsstreifen eine verschiedene ist, gibt uns das Spektroskop allein schon durch Beobachtung der Form[1]) einen interessanten Aufschluß, in welcher Richtung die Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Toluidinen in Salzsäure und in welcher Richtung sie in Schwefelsäure verläuft. Nach Noelting[2]) gilt es als Regel, daß verdünnte Salzsäure die Aminogruppe der Toluidine nach der Parastellung zum Zentralkohlenstoff dirigiert, daß bei Kondensationen in konz. Schwefelsäure jedoch die Aminogruppe die Metastellung bevorzugt. Ist die Parastellung etwa durch eine Methylgruppe besetzt, so tritt die Aminogruppe in Orthostellung zum Zentralkohlenstoffatom. Auch die oxydierten Kondensationsprodukte von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Ortho- und Metatoluidin in verdünnter Salzsäure, in denen man mit Noelting die dritte Aminogruppe in Parastellung zum Methankohlenstoff annimmt, geben in Lösung die für die Paratriaminorosaniline charakteristische Absorptionsform, nämlich einen linksliegenden Hauptstreifen und

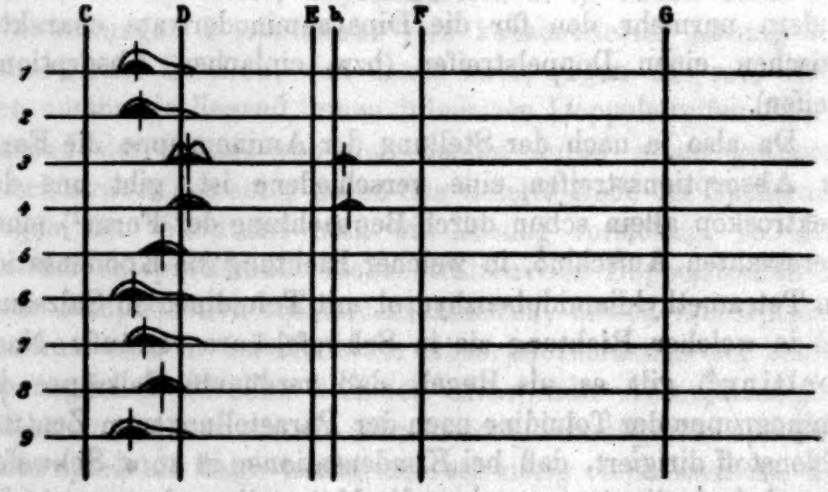
---

[1]) S. auch A. von Baeyer, Ann. Chem. 354, 152.
[2]) E. Noelting, Ber. 27, 2580.

einen rechtsliegenden Nebenstreifen. Die 4-Dirosanilidine des β-Oxyacroleins dagegen, in denen zwei Triphenylmethanreste durch eine Trimethylkette verkuppelt sind, liefern eine andere Form, indem bei ihnen neben einem stärkeren Streifen rechts, ein schwächerer Streifen links auftritt. Man könnte dies Absorptionsband eventuell darauf zurückführen, daß die Verbindung zweier so gewuchtiger Atomkomplexe der Triphenylmethanreste durch eine dreigliedrige Kohlenstoffkette eine Verbreiterung und Verstärkung des für die Paratriaminorosaniline charakteristischen Nebenstreifen bewirken würde, so daß ähnlich wie bei Substitution zweier Wasserstoffatome der

Kurventabelle I.

Tetramethyltriaminotriphenylmethanfarbstoffe.
(Wäßrige Lösung.)



1. Tetramethylorthorosanilin	$\lambda = 618{,}9$ m μ	(nach Formánek)
1. Tetramethylmetarosanilin	$\lambda = 615{,}9$ m μ	(nach Formánek)
3. Tetramethylpararosanilin	Hauptstreifen[1]) $\lambda = 586{,}2$ m μ Nebenstreifen $\lambda = 518{,}6$ m μ	(nach Formánek)
4. Metamethylparaaminomalachitgrün	Hauptstreifen[1]) $\lambda = 586{,}5$ m μ Nebenstreifen $\lambda = 513{,}1$ m μ	
5. Orthomethylparaaminomalachitgrün	$\lambda = 601{,}3$ m μ	
6. Meta(5)methylortho(2)aminomalachitgrün	$\lambda = 618{,}46$ m μ	
7. Paramethylmetaaminomalachitgrün	$\lambda = 612{,}4$ m μ	
8. Orthomethylparaaminomalachitgrün	$\lambda = 601{,}3$ m μ	
9. Ortho(5)methylmeta(3)aminomalachitgrün	$\lambda = 620{,}0$ m μ	

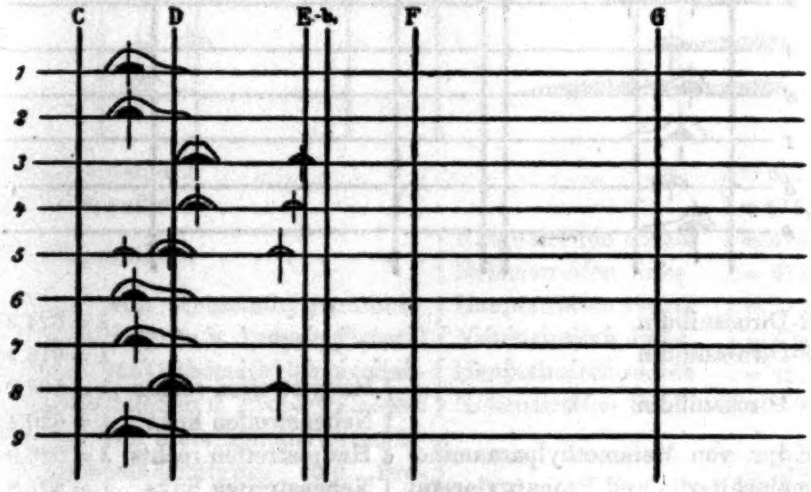
[1]) In starker Abweichung von Formánek, der als Wellenlänge des Hauptstreifens $\lambda = 582{,}7$ m μ angibt.

dritten Aminogruppe des Tetramethylpararosanilins durch zwei Benzylgruppen[1]) die Intensität der beiden Absorptionsbänder gleichsam vertauscht wird, und der stärkere Absorptionsstreifen jetzt rechts, der schwächere links zu liegen kommt. Da aber das 4-Rosdianilidin des β-Oxyacroleins einen stärkeren Streifen links, einen schwächeren rechts besitzt, liegt die Versuchung nahe, dies Verhalten folgendermaßen zu erklären.

Nehmen wir an, daß jede Gruppe ($-C_6H_4.NH_2$) einen Absorptionsstreifen im Spektrum besitzt, so können wir uns nach Formánek vorstellen, daß in dem Molekül des 4-Diros-

Kurventabelle II.

Tetramethyltriaminotriphenylmethanfarbstoffe.



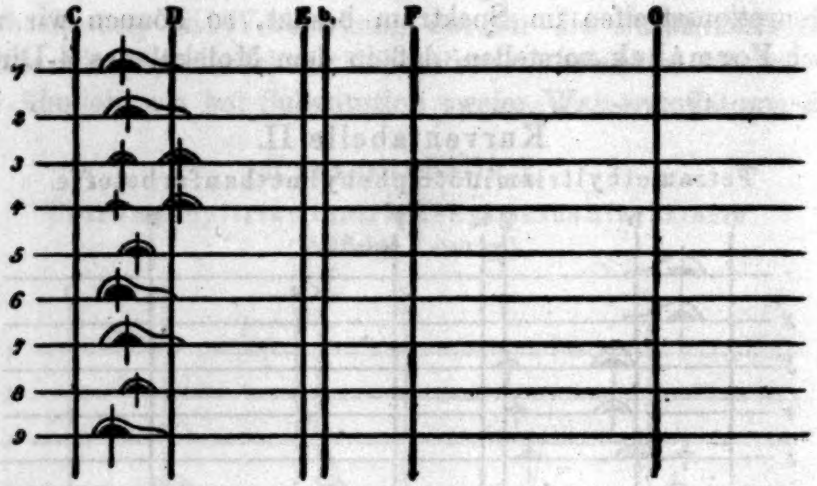
	1. Tetramethylorthorosanilin		$\lambda = 616{,}2$ m μ
	2. Tetramethylmetarosanilin		$\lambda = 615{,}3$ m μ
	3. Tetramethylpararosanilin	Hauptstreifen	$\lambda = 578{,}0$ m μ
		Nebenstreifen	$\lambda = 529{,}4$ m μ
Kondensationsprodukte von o-, m- u. p-Toluidin u. Michlers Hydrol in HCl	4. Metamethylparaaminomalachitgrün	Hauptstreifen	$\lambda = 578{,}5$ m μ
		Nebenstreifen	$\lambda = 530{,}0$ m μ
	5. Orthomethylparaaminomalachitgrün	Hauptstreifen rechts	$\lambda = 536{,}2$ m μ
		Nebenstreifen links	$\lambda = 619{,}7$ m μ
	6. Meta(5)methylortho(2)aminomalachitgrün		$\lambda = 618{,}1$ m μ
Kondensationsprod. von o-, m- u. p-Toluidin u. Michlers Hydrol in konz. H_2SO_4	7. Paramethylmetaaminomalachitgrün		$\lambda = 612{,}4$ m μ
	8. Orthomethylparaaminomalachitgrün	Hauptstreifen	$\lambda = 590{,}5$ m μ
		Nebenstreifen	$\lambda = 536{,}2$ m μ
	9. Ortho(6)methylmetaaminomalachitgrün		$\lambda = 619{,}1$ m μ

[1]) Formánek, Untersuchung und Nachweis organ. Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 1908, I. Tl., S. 110.

anilidins des β-Oxyacroleins die Absorptionsstreifen der vier Methylgruppen enthaltenden Aminogruppen durch die entferntere Trimethingruppe nur wenig beeinflußt werden und ihre Lage im Vergleich mit denen der Pararosaniline nur wenig verschoben wird. Größere Verschiebungen[1]) müßten

Kurventabelle III.

Dirosanilidine des β-Oxyacroleins. (Wäßrige Lösung).



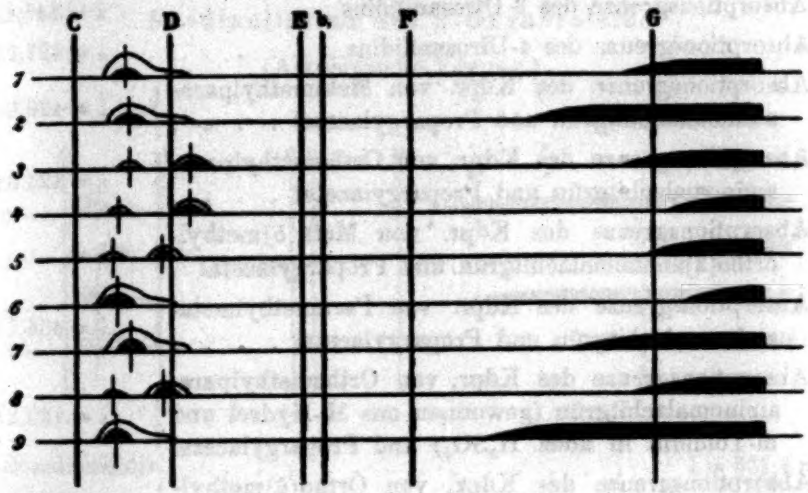
1. 2-Dirosanilidin		$\lambda = 621{,}3$ m μ
2. 3-Dirosanilidin		$\lambda = 616{,}9$ m μ
3. 4-Dirosanilidin	Hauptstreifen rechts	$\lambda = 586{,}2$ m μ
	Nebenstreifen links	$\lambda = 620{,}4$ m μ
4. Kdpr. von Metamethylparaaminomalachitgrün und Propargylacetal	Hauptstreifen rechts	$\lambda = 586{,}0$ m μ
	Nebenstreifen links	$\lambda = 625{,}8$ m μ
5. Kdpr. von Paramethylmetaaminomalachitgrün und Propargylacetal		$\lambda = 610{,}3$ m μ
6. Kdpr. von Meta(5)methylortho(2)aminomalachitgrün und Propargylacetal		$\lambda = 622{,}6$ m μ
7. Kdpr. von Paramethylmetaminomalachitgrün und Propargylacetal		$\lambda = 617{,}5$ m μ
8. Kdpr. von Orthomethylparaaminomalachitgrün und Propargylacetal		$\lambda = 610{,}3$ m μ
9. Kdpr. von Ortho(6)methylmeta(3)aminomalachitgrün und Propargylacetal		$\lambda = 626{,}2$ m μ

[1]) Nach Formánek wird durch Substitution der freien Wasserstoffatome der dritten Aminogruppe des Tetramethylpararosanilins in erster Linie der Nebenstreifen nach links verschoben, a. a. O., S. 121. Diese bei den Rosanilinfarbstoffen auftretende Erscheinung steht im Gegensatz zu Beobachtungen von G. Grüss (Z. f. physik. Chem. 2, 312). Nach

erst die mit der dreigliedrigen Kohlenstoffkette direkt verbundenen Aminogruppen zeigen. Da Chromophore als äußerst

Kurventabelle IV.

Dirosanilidine des β-Oxyacroleins. (Alkoholische Lösung).



1. 2-Dirosanilidin		$\lambda = 617{,}8$ m μ
2. 3-Dirosanilidin		$\lambda = 615{,}7$ m μ
3. 4-Dirosanilidin	Hauptstreifen rechts	$\lambda = 579{,}2$ m μ
	Nebenstreifen links	$\lambda = 613{,}9$ m μ
4. Kdpr. von Metamethylparaminomalachitgrün u. Propargylacetal	Hauptstreifen rechts	$\lambda = 579{,}2$ m μ
	Nebenstreifen links	$\lambda = 623{,}3$ m μ
5. Kdpr. von Orthomethylparaaminomalachitgrün u. Propargylacetal	Hauptstreifen rechts	$\lambda = 595{,}1$ m μ
	Nebenstreifen links	$\lambda = 627{,}6$ m μ
6. Kdpr. von Meta(5)methylortho(2)-aminomalachitgrün und Propargylacetal	. . . . .	$\lambda = 623{,}9$ m μ
7. Kdpr. von Paramethylmetaaminomalachitgrün u. Propargylacetal	. . . . .	$\lambda = 616{,}3$ m μ
8. Kdpr. von Orthomethylparaaminomalachitgrün (gewonnen aus M.-Hydrol und m-Toluidin in konz. H_2SO_4) und Propargylacetal	Hauptstreifen rechts	$\lambda = 579{,}2$ m μ
	Nebenstreifen links	$\lambda = 627{,}6$ m μ
9. Kdpr. von Ortho(6)methylmeta(3)-amimomalachitgrün und Propargylacetal	. . . . .	$\lambda = 625{,}2$ m μ

ihm erleidet in den Spektren aller derjenigen Verbindungen, welche zwei Absorptionsstreifen besitzen, das gegen Violett hin liegende Absorptionsband durch Einführung einer Methylgruppe stets eine geringere Verschiebung nach Rot hin, als der dem weniger brechbaren Ende des Spektrums benachbarte Streifen.

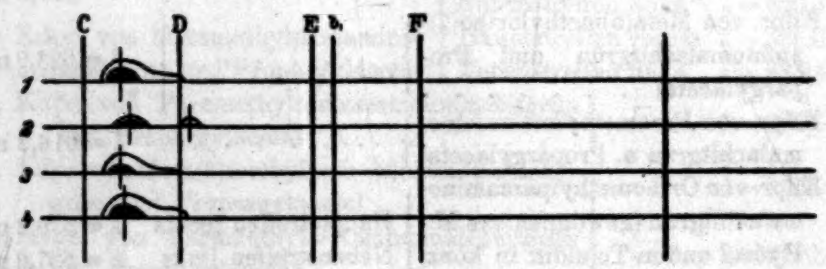
Einseitige Absorption im violetten Teil des Spektrums.

1. Absorptionsgrenze des 2-Dirosanilidins . . . . . λ[1]) = 429,3 m μ
2. Absorptionsgrenze des 3-Dirosanilidins . . . . . λ = 446,4 m μ
3. Absorptionsgrenze des 4-Dirosanilidins . . . . . λ = 427,2 m μ
4. Absorptionsgrenze des Kdpr. von Metamethylpara-aminomalachitgrün und Propargylacetal . . . . λ = 420,0 m μ
5. Absorptionsgrenze des Kdpr. von Orthomethylpara-aminomalachitgrün und Propargylacetal . . . . λ = 424,0 m μ
6. Absorptionsgrenze des Kdpr. von Meta(5)methyl-ortho(2)aminomalachitgrün und Propargylacetal . λ =
7. Absorptionsgrenze des Kdpr. von Paramethylmeta-aminomalachitgrün und Propargylacetal . . . . λ = 436,7 m μ
8. Absorptionsgrenze des Kdpr. von Orthomethylpara-aminomalachitgrün (gewonnen aus M.-Hydrol und m-Toluidin in konz. H_2SO_4) und Propargylacetal λ = 425,2 m μ
9. Absorptionsgrenze des Kdpr. von Ortho(6)methyl-meta(3)aminomalachitgrün und Propargylacetal . λ = 448 m μ

Kurventabelle V.

Rosdianilidine des β-Oxyacroleins.

(Wäßrige Lösung.)



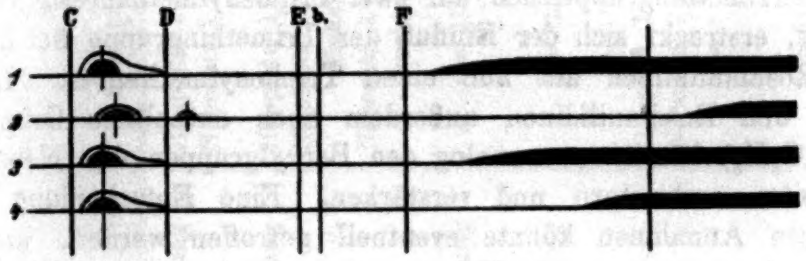
1. 3-Rosdianilidin . . . . . λ = 626,2 m μ
2. 4-Rosdianilidin . . . . . Hauptstreifen λ = 620,38 m μ; Nebenstreifen λ = 582,7 m μ
3. 3-Rosditoluididin . . . . . λ = 626,9 m μ
4. Kdpr. von Ortho(6)methylmetaamino-malachitgrün und Propargylacetal . . . . . λ = 625,5 m μ

[1]) Diese Messungen sind natürlich nur approximativ.

Kurventabelle VI.

Rosdianilidine des β-Oxyacroleins.

(Alkoholische Lösung.)



1. 3-Rosdianilidin		$\lambda = 631{,}4$ m μ
2. 4-Rosdianilidin	Hauptstreifen	$\lambda = 622{,}0$ m μ
	Nebenstreifen	$\lambda = 576{,}5$ m μ
3. 3-Rosditoluididin		$\lambda = 630{,}7$ m μ
4. Kdpr. von Ortho(6)methylmeta(3)aminomalachitgrün und Propargylaldehyd		$\lambda = 630{,}5$ m μ

Einseitige Absorption im violetten Feld des Spektrums.

1. Absorptionsgrenze des 3-Rosdianilidins	$\lambda = 481{,}5$ m μ
2. Absorptionsgrenze des 4-Rosdianilidins[1])	$\lambda = 424{,}8$ m μ
3. Absorptionsgrenze des 3-Rosditoluididins	$\lambda = 472{,}1$ m μ
4. Absorptionsgrenze des Kdpr. von Ortho(6)methylmeta(3)aminomalachitgrün und Propargylaldehyd (HCl-Salz)	$\lambda = 462{,}8$ m μ

[1]) Die Absorptionsgrenze dieser Verbindung konnte erst bei einer Verdünnung 1:10000 gemessen werden, da das äußerst breite rechte Absorptionsband bei einer Verdünnung 1:5000 die Absorptionsgrenze verdeckte. Die Grenze der einseitigen Absorption im Violett des 3-Rosdianilidins bei einer Verdünnung 1:10000 ist $\lambda = 457{,}1$ m μ. Die Absorptionsgrenze des 3-Rosditoluididins $\lambda = 458{,}2$ m μ.

wirksame farbvertiefende[1]) Gruppen gelten müssen, wäre es nicht unmöglich, daß das Chromophor C=C den für gewöhnlich rechts auftretenden Nebenstreifen, der durch die dritte Aminogruppe bedingt ist, so weit nach links verschiebt, daß er uns jetzt als schwacher Nebenstreifen links zu dem seine Lage kaum verändernden Hauptstreifen sichtbar wird. Während nun bei den 4-Dirosanilidinen die bathochrome Wirkung der Trimethingruppe sich auf zwei Triphenylmethanreste verteilt, erstreckt sich der Einfluß der Trimethingruppe bei den 4-Rosdianilidinen auf nun einen Triphenylmethanrest. Die bei den Rosdianilidinen außerdem noch enthaltene Gruppe ($N.C_6H_5$) könnte nun analog den Benzylgruppen den Nebenstreifen verbreitern und verstärken. Eine Entscheidung in diesen Annahmen könnte eventuell getroffen werden, wenn sich der rechtsliegende Hauptstreifen bei den Dirosanilidinen des β-Oxyacroleins als ein Doppelstreifen konstatieren ließe, was aber bis jetzt nicht gelungen ist.

Außer diesen hypothetischen Annahmen könnte man für die Gestaltsänderung der Absorptionsstreifen der 4-Dirosanilidine noch andere Gründe anführen. Es sei nur darauf hingewiesen, daß die dreigliedrige Kohlenstoffkette in Bindung mit zwei Stickstoffatomen außer dem Chromophor C=C noch die ungesättigte Gruppe C=N besitzt. Wie H. Kaufmann[2]) beweist, geht durch Einführung eines zweiwertigen Restes in eine Aminogruppe die auxochrome Funktion des Stickstoffs verloren, der Stickstoff nimmt chromophoren Charakter an. Wir können das vielleicht so ausdrücken: die stark basische Aminogruppe ($-NH_2$) wird durch Überführung in die Gruppe (—N=C) zu einer sauer wirkenden Chromophorgruppe. Das Stickstoffatom, das in der Aminogruppe bathochrom wirkt, übt dann als Bestandteil einer Azomethingruppe (—N=C) häufig gerade den entgegengesetzten Einfluß aus und wirkt hypsochrom. Der an die Azomethingruppe angeschlossene Triphenylmethanrest braucht daher im Spektroskop nicht die gleichen Formen wie die Pararosaniline (Haupt- und Nebenstreifen) zu zeigen, deren auxochrome Aminogruppe ungehindert

[1]) M. Schütze, Z. f. physik. Chem. 9, 109—136.

[2]) H. Kauffmann: Die Auxochrome (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von Ahrens). Bd. XII, S. 7.

Absorptionsmaxima der Methylaminomalachitgrüne.

	in Wasser			in Alkohol	
	Absorption	HNO_3 1:5	KOH 1:10	Absorption	HNO_3
Metamethylparaaminomalachitgrün	Hauptstr. $\lambda = 586{,}5$ Nebenstr. $\lambda = 513{,}1$	$\lambda = 620{,}4$ (approximat.)	Entfärbung	Hauptstr. $\lambda = 578{,}5$ Nebenstr. $\lambda = 530{,}0$	keine Verschiebung
Orthomethylparaaminomalachitgrün (M. Hydrol u. Metatoluidin in Salzsäure)	$\lambda = 601{,}3$	$\lambda = 622{,}9$ (approximat.)	Entfärbung	Hauptstr. $\lambda = 590{,}5$ Nebenstr. $\lambda = 536{,}2$ (links) Nebenstr. $\lambda = 619{,}7$ rechts)	$\lambda = 625{,}1$ (approximat.)
Meta(5)methylortho(2)aminomalachitgrün	$\lambda = 618{,}5$	$\lambda = 635{,}3$ (approximat.)	Entfärbung	$\lambda = 618{,}1$	keine Verschiebung
Paramethylmetaaminomalachitgrün	$\lambda = 612{,}4$	$\lambda = 624{,}1$ (approximat.)	Entfärbung	$\lambda = 612{,}4$	$\lambda = 622{,}9$ (approximat.)
Orthomethylparaaminomalachitgrün (M. Hydrol u. Metatoluidin in konz. H_2SO_4)	$\lambda = 601{,}3$	$\lambda = 623{,}3$ (approximat.)	Entfärbung	Hauptstr. $\lambda = 590{,}5$ Nebenstr. $\lambda = 536{,}2$	keine Verschiebung
Ortho(6)methylmeta(3)-aminomalachitgrün	$\lambda = 620{,}6$	$\lambda = 631{,}4$ (approximat.)	Entfärbung	$\lambda = 619{,}1$	$\lambda = 630{,}1$ (approximat.)

Absorptionsmaxima der Dirosanilidine und Rosdianilidine des Oxyacroleins.

	in Wasser			in Alkohol	
	Absorption	HNO_3 1:5	KOH 1:10	Absorption	HNO_3 1:5
2-Dirosanilidin des β-Oxyacroleins	$\lambda = 621{,}8$	$\lambda = 636{,}3$ (approximat.)	Entfärbung	$\lambda = 617{,}8$	$\lambda = 622{,}0$ (approximat.)
3-Dirosanilidin des β-Oxyacroleins	$\lambda = 616{,}9$	$\lambda = 624{,}9$ (approximat.)	Entfärbung	$\lambda = 615{,}7$	$\lambda = 622{,}3$ approximat.)
4-Dirosanilidin des β-Oxyacroleins	Hauptstr. (rechts) $\lambda = 586{,}2$ Nebenstr. (links) $\lambda = 620{,}4$	$\lambda = 625{,}8$ (approximat.)	Entfärbung	Hauptstr. (rechts) $\lambda = 579{,}2$ Nebenstr. (links) $\lambda = 613{,}9$	Keine Verschiebung
Kdpr. von Metamethylparaaminomalachitgrün und Propargylacetal	Hauptstr. (rechts) $\lambda = 586{,}8$ Nebenstr. (links) $\lambda = 625{,}8$	Keine Verschiebung. Die Streifen treten deutlich hervor	Entfärbung	Hauptstr. (rechts) $\lambda = 579{,}2$ Nebenstr. (links) $\lambda = 623{,}3$	Keine Verschiebung
Kdpr. von Orthomethylparaaminomalachitgrün (M. Hydrol und m-Toluidin in HCl) und Propargylacetal	$\lambda = 610{,}3$	$\lambda = 625{,}2$ (approximat.)	Entfärbung	Hauptstr. (rechts) $\lambda = 595{,}1$ Nebenstr. (links) $\lambda = 627{,}6$	Keine Verschiebung
Kdpr. von Meta(5)methyl-ortho(2)aminomalachitgrün u. Propargylacetal	$\lambda = 622{,}6$	$\lambda = 629{,}3$ Absorption verstärkt	Entfärbung	$\lambda = 623{,}9$	$\lambda = 637{,}7$ (approximat.)
Kdpr. von Paramethyl-	$\lambda = 615{,}5$	$\lambda = 627{,}9$	Entfärbung	$\lambda = 616{,}3$	$\lambda = 626{,}9$ (approximat.)

Kdpr. von Paramethyl-metaaminomalachitgrün und Propargylacetal	$\lambda = 615{,}5$	$\lambda = 627{,}9$ Absorption verstärkt	Entfärbung	$\lambda = 616{,}3$	$\lambda = 626{,}9$ (approximat.)
Kdpr., von Orthomethyl-paraaminomalachitgrün (M. Hydrol und m-Toluidin in konz. H_2SO_4) und Propargylacetal	$\lambda = 610{,}3$	$\lambda = 625{,}2$ (approximat.)	Entfärbung	Hauptstr. (rechts) $\lambda = 595{,}1$ Nebenstr. (links) $\lambda = 627{,}6$	Keine Verschiebung
Kdpr. von Ortho(6)methyl-meta(3(aminomalachitgrün u. Propargylacetal	$\lambda = 626{,}2$	$\lambda = 628{,}3$ Absorption verstärkt	Es tritt zunächst Verschiebung auf 639,1 mμ ein. Lösung entfärbt sich allmähl.	$\lambda = 625{,}2$	$\lambda = 632{,}1$ (approximat.)
3-Rosdianilidin des β-Oxyacroleins	$\lambda = 626{,}2$	Keine Verschiebung Streif. verblaßt etw.	Entfärbung	$\lambda = 631{,}4$	Keine Verschiebung
4-Rosdianilidin des β-Oxyacroleins	Hauptstr. (links) $\lambda = 620{,}4$ Nebenstr. (rechts) $\lambda = 582{,}7$	$\lambda = 628{,}6$ (approximat.)	Entfärbung	Hauptstr. (liuks) $\lambda = 622{,}0$ Nebenstr. (rechts) $\lambda = 576{,}5$	Keine Verschiebung
3-Rosditoluididin des β-Oxyacroleins	$\lambda = 626{,}9$	Keine Verschiebung Streifen verblaßt	Es tritt zunächst Verschiebung auf 646,2 mμ ein. Lösung entfärbt sich allmähl.	$\lambda = 630{,}7$	Keine Verschiebung
Kdpr. von Ortho(6)methyl-meta(3)aminomalachitgrün und Propargylaldehyd (HCl-Salz)	$\lambda = 625{,}5$	$\lambda = 638{,}4$ (approximat.)	Entfärbung	$\lambda = 630{,}4$	Keine Verschiebung

zur Wirkung kommen kann. An dem mit der Azomethingruppe verbundenen Benzolring ist auch Chinonbildung ausgeschlossen. Die durch Kondensation von einfachen und methylierten Ortho- und Metaaminomalachitgrünen mit Propargylacetal entstehenden Farbstoffe liefern dagegen ihren Grundkörpern entsprechende Formen. Es tritt das für die Diparaaminoderivate charakteristische Absorptionsspektrum auf: in konzentrierter Lösung ein breiter Doppelstreifen mit Schatten rechts, der in verdünnter Lösung zu einem symmetrischen Streifen zusammenfließt.

Das Absorptionsmaximum[1]) wurde meist durch direkte Einstellung auf die Mitte des Absorptionsbandes bestimmt. Waren die Streifen scharf begrenzt, so wurden zur Kontrolle auch ihre beiden Grenzen gemessen und aus deren arithmetischem Mittel das Maximum berechnet.

Obwohl wir uns eigentlich nur die Untersuchung der Dirosanilidine (bzw. der Rosdianilidine) des β-Oxyacroleins zur Aufgabe machten, war es für uns doch auch wichtig, die entsprechenden Grundkörper selbst zum Vergleich spektroskopisch zu messen. Die Untersuchung dieser von O. Fischer, Noelting und Reitzenstein dargestellten Triphenylmethanfarbstoffe in alkoholischer Lösung führten wir aus, ohne von den Resultaten Formáneks Kenntnis zu haben. Die von uns gefundenen Wellenlängen stimmen im allgemeinen[2]) mit den von Formánek[3]) in seinem bekannten Lehrbuch mitgeteilten Ergebnissen überein. Die alkoholischen Farblösungen des Kondensationsproduktes aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metatoluidin in konz. Schwefelsäure und in verdünnte Salzsäure

---

[1]) Außer diesen Messungen des Absorptionsmaximums berücksichtigten wir auch den Einfluß von verdünnter Kalilauge (1:10) und Salpetersäure auf die Absorption. Kalilauge bewirkt Entfärbung. Eigentümlich ist, daß der Absorptionsstreifen des aus Ortho(6)methylmeta(3)-aminomalachitgrün und Propargylacetal gewonnenen Kondensationsproduktes durch Kalilauge zunächst nach Rot verschoben wird und erst nach einiger Zeit zum Verschwinden kommt.

[2]) Eine größere Differenz zeigt die Lage des Hauptstreifens des Metamethylparaaminomalachitgrüns in wäßriger Lösung. Während Formánek als Wellenlänge $\lambda = 582{,}7$ m μ angibt, fanden wir $\lambda = 586{,}5$ m μ.

[3]) Formánek, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege.

lieferten nicht nur die gleiche Form, sondern auch die gleiche Lage des Absorptionsspektrums [Kurv.-Tab. II. 5, 8]. Da beide Farblösungen einen Hauptstreifen (links) und einen Nebenstreifen (rechts) zeigen, müssen wir annehmen, daß die Kondensation in beiden Fällen (in verdünnter Salzsäure und in konz. Schwefelsäure) zu dem gleichen Triparaaminotriphenylmethanfarbstoff, und zwar zum Orthomethylparaaminomalachitgrün geführt hat. Ein bei der oxydierten Farblösung des Kondensationsproduktes in verdünnter Salzsäure auftretender Streifen links deutet vielleicht an, daß hier als Nebenprodukt das Metamethylmetaaminomalachitgrün entstanden ist. Auch die beiden Dirosanilidine des β-Oxyacroleins, die wir aus dem Kondensationsprodukt in verdünnter Salzsäure und aus dem in konz. Schwefelsäure mittels Propargylacetal darstellten, lassen eine gleiche Lage und Form der Absorptionsstreifen erkennen [Kurv.-Tab. III. 5, 8] [IV. 5, 8] und sind deshalb als identische Verbindungen zu bezeichnen. Die Gestalt des Absorptionsspektrums in alkoholischer Lösung, die aus einem stärkeren und breiteren Absorptionsband (rechts) und einem schwächeren (links) besteht, ist, wie schon oben erwähnt, charakteristisch für die Paradirosanilidine des β-Oxyacroleins. Ein Vergleich der Absorptionsmaxima der Rosaniline und Dirosanilidine des β-Oxyacroleins in Bezug auf ihre Lage [Kurv.-Tab. I, II, III, IV] ergibt, daß die Verkupplung zweier Rosanilinmoleküle durch eine Trimethingruppe eine Verschiebung des Dunkelheitsmaximums nach dem roten Feld des Spektrums bedingt; allerdings ist diese Verschiebung nicht eine für alle von uns untersuchten Dirosanilidine gleiche, sondern je nach Struktur und Konstitution des Dirosanilidins verschieden. Dieses Resultat bestätigt die von G. Krüss[1]) aufgestellte Regel, daß die Einführung von Gruppen, welche den Kohlenstoffgehalt einer Verbindung erhöhen, eine Verschiebung der Absorption nach Rot bewirkt. Besonders großen bathochromen Einfluß müssen ja auch nach Nernst[2]) Chromophore ausüben. Eine bedeutendere Verschiebung nach Rot,

[1]) G. Krüss, Ber. 16, 205 1; 18, 1426; Z. f. physik. Chem. 1907, S. 342.

[2]) W. Nernst, Theoretische Chemie (1907), S. 286.

als die Dirosanilidine zeigen die Rosdianilidine des β-Oxyacroleins. [Kurv.-Tab. (III, 2, 3, 9), (IV, 2, 3, 9), (V, 1, 2, 3), (VI 1, 2, 3)].

Um eine klare Vorstellung zu gewinnen, in welcher Weise diese Absorptionsuntersuchungen mit den Ausfärbungen auf tannierte Baumwolle und den im durchscheinenden Licht mit dem Auge beobachteten Farblösungen in Beziehung stehen, sei an den Zusammenhang zwischen Farbe und Absorption erinnert, entsprechend welchem die Farbe der Farbstofflösung und die durch das Absorptionsband im Spektrum ausgelöschte Farbe komplementäre Farbenpaare bilden. Eine gelbe Farblösung ruft Absorption im Violett, eine orangefarbene Absorption im Indigo usw. hervor. Die grünen und blauen Lösungen der von uns untersuchten Triphenylmethanfarbstoffe lassen Absorptionsstreifen im roten und orangen Feld des Spektrums entstehen. Je weiter nun ein Absorptionsstreifen durch Einführung von Kohlenwasserstoffradikalen in einen Farbstoff nach Rot verschoben wird, eine desto mehr rein und deutlich grüne Lösung dürfen wir erwarten. Der vergrünende Einfluß der Trimethingruppe beruht demnach zunächst auf einer Verschiebung der Absorptionsstreifen im Rot und Orange gegen den weniger brechbaren Teil des Spektrums.

Will man aber die Absorption oder Farberscheinungen selbst in Beziehung zur Konstitution und Struktur der Farbstoffe bringen, so sind vor allem die Hypothesen zu beachten, die über die Entstehung von Absorptionsbändern in organischen Farblösungen aufgestellt worden sind. Auf Grund eingehender vergleichender Untersuchungen mußte man schon frühzeitig zur Überzeugung kommen, daß in organischen Farblösungen nicht etwa das ganze Farbstoffmolekül allein, sondern nur Teile desselben, Atomgruppen im Molekül, für das Auftreten von Farbe verantwortlich sind. Eine zusammenfassende Theorie über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen stellte O. N. Witt[1]) auf. Als Ursache der Farbe sieht er die Anwesenheit ungesättigter Atomgruppen an, die er Chromophore nennt. Außer diesen Chromophoren ist zur Entstehung eines intensiven Farbstoffs meist

[1]) O. N. Witt, Ber. 9, 522.

noch das gleichzeitige Vorhandensein einer salzbildenden Gruppe (Auxochromgruppe) wichtig. Vom Standpunkt der mechanischen Absorptionstheorie aus nahm man dann an, daß die Absorption durch Mitschwingen dieser gleichsam Farbatome darstellenden chromophoren Gruppen bedingt sei. Die Absorption führte man also auf innere Molekularbewegung, auf die Bewegung einzelner Atome oder Atomgruppen im Molekül zurück. Die Anzahl der Schwingungen, welche ein Molekül durch die Bewegung aller seiner Teile aussendet, kann man nach Krüss[1]) berechnen aus der Beobachtung der Wellenlänge λ, welche den durch die Summe der inneren Bewegungen erzeugten Lichtstrahlen zukommt (Absorptionsmaximum) und aus der Lichtgeschwindigkeit v nach der Formel $n = v/\lambda$.

Krüss gibt die Schwingungszahlen für verschiedene organische Farbstoffe, wie Indigo, Rosolsäure, Fluorescein an. Im Ultraviolett hatte schon vorher Hartley[2]) aus den angenäherten mittleren Wellenlängen des Hauptabsorptionsbandes für Benzol, Naphthalin und Anthracen die Schwingungszahl berechnet. Durch Einführung von Kohlenwasserstoffradikalen können die Schwingungen des Benzolrings derart verlangsamt werden, daß Absorptionsstreifen im sichtbaren Spektrum bemerkbar sind. Nach Hartley könnte man auch bei den von Benzol sich ableitenden Farbstoffen die Farbe einer derartigen Dämpfung der im Benzolring schon vorhandenen Schwingungen zuschreiben. Diese Ansichten Hartleys übertrug A. von Baeyer[3]) auch auf die Triphenylmethanfarbstoffe; nach späteren Veröffentlichungen[4]) stellte er dann für die gefärbten Salze der Auringruppe und für die Anilinfarbstoffe eine neue physikalische Hypothese auf, nach der die Farbe dieser Verbindungen mit einem oszillierenden Bindungswechsel[5]) zusammenhängt.

---

[1]) G. Krüss, Z. f. physik. Chem. 2, 312.

[2]) Hartley, Beziehungen zwischen Absorption und Konstitution organischer Körper (Handb. der Spektroskopie von H. Kayser. III. Bd. S. 170).

[3]) A. von Baeyer, Über Anilinfarben (Festvortrag, gehalten bei der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Nürnberg).

[4]) A. von Baeyer, Ann. Chem. 354, 152.

[5]) Zu ähnlichen Ansichten kamen Willstätter und Piccard. Ber. 41, 1458; s. a. F. Kehrmann.

Zu interessanten Hypothesen über die Entstehung von Fluorescenz- oder Absorptionsspektren verwertet J. Stark die Elektronentheorie.[1])

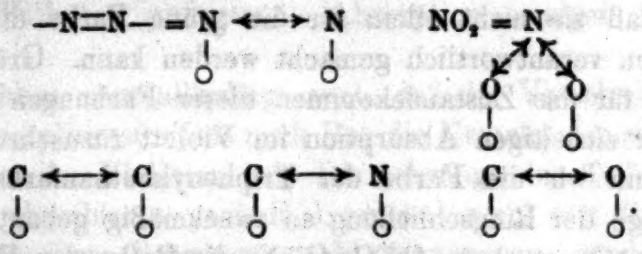
Das chemische Atom[2]) können wir nach J. Stark zusammengesetzt denken aus den die positive Elektrizität konstituierenden Ringelektronen und aus den die negativen Valenzstellen des Atoms darstellenden Valenzelektronen. Ein Bandenspektrum soll nach den Anschauungen Starks dadurch entstehen, daß die Valenzelektronen durch eine deformierende Einwirkung von außen aus der normalen Lage zum positiven Atomrest gebracht, unter periodischer Bewegung sich an das positive Restatom anlagern.

Die Valenzelektronen lassen sich hinsichtlich der Stärke der Bindung an ein Ringelektron in folgende drei Gruppen teilen: Zunächst kommen im chemischen Atom Valenzelektronen vor, die nur an einen positiven Atomrest gebunden sind. Diese nennt J. Stark „ungesättigt". Zweitens unterscheidet er „gesättigte" Valenzelektronen, bei denen das Elektron die Bindung zwischen zwei Atomen vermittelt. Ein dritter Fall der Bindung eines Valenzelektrons liegt vor, wenn das Valenzelektron durch ein benachbartes vom Atom abgedrängt und dadurch seine Bindung gelockert wird. Diese Elektronen werden als gelockerte Valenzelektronen bezeichnet. Das Auftreten von Bandenspektren unterhalb 0,7 μμ Wellenlänge kann auf das Vorkommen gelockerter Valenzelektronen zurückgeführt werden. Für die Chromophore nimmt J. Stark nicht mehr Doppelbindungen an, sondern stellt sie als Verbindungen von mindestens zwei mehrwertigen Atomen mit je einem gelockerten Valenzelektron dar. Wenn für gesättigte Elektronen das Zeichen ◂—, für gelockerte Elektronen das Zeichen —o

[1]) J. Stark, Physik. Zeitschr. 9, 85; 9, 481. Auch von A. H. Lorentz, Planck u. a. (s. Luther, Photochemische Reaktionen. Vortrag auf der XV. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für angew. physik. Chemie. Z. f. Elektrochem. 14, 452) wird die Absorption auf Elektronen zurückgeführt.

[2]) Jahresversammlung der British Association for the Advancement of Science (Proc. Ch. Soc. 22, 264). Diskussion über die Konstitution des Atoms. W. Wien, Über Elektronen (Vortrag auf der 77. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Meran). O. Sackur, Über die Bedeutung der Elektronentheorie für die Chemie.

angewandt wird, kann man die Chromophore durch folgende Formelbilder wiedergeben:



Bathochrome Gruppen verstärken die Lockerung. Mit der Vergrößerung des Lockerungskoeffizienten ist zugleich eine Verschiebung des Absorptionsstreifen nach links verbunden. Die Lage des Absorptionsstreifens wird als Funktion des Atomvolumens aufgefaßt. Treten zwei Atomgruppen, die beide gelockerte Valenzelektronen besitzen, zu einem Molekül zusammen, so wird eine wechselseitige Lockerung der Elektronen hervorgerufen werden. Die für die einzelnen Atomgruppen charakteristischen Absorptionsstreifen werden sich übereinander lagern, infolge der gegenseitigen Lockerung jedoch werden sie beide gegen Rot verschoben sein.

Auf Grund dieser Theorien können wir uns folgendes Bild von dem vergrünenden Einfluß der Trimethinkette auf Para- und Pseudorosanilinfarbstoffe[1]) verschaffen. Wenn wir die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen Hartleys von Benzol und dessen Derivaten in Betracht ziehen, so können wir uns vorstellen, daß durch Einführung der dreigliedrigen Kohlenstoffkette in zwei Rosanilinmoleküle die für die Rosanilinfarbstoffe charakteristische Schwingungszahl verringert wird, d. h. daß die Schwingungen verlangsamt und gedämpft werden. Die Wellenlängen der Absorptionsstreifen werden daher gegen Rot hin verschoben. Nach der Starkschen Hypothese würde die Wirkung der Trimethingruppe darin bestehen, daß die Lockerung der vorhandenen Elektronen zunehmen würde. Dies hätte dann Absorptionsverschiebung nach links zur Folge.

[1]) Unter Pseudorosanilinen sind Tetramethyltriaminotriphenylmethanfarbstoffe verstanden, deren zwei methylierte Aminogruppen sich in Parastellung zum Zentralkohlenstoff befinden, während die methylfreie Aminogruppe die ortho- oder meta-Stellung einnimmt. (Nach Medicus, Technologie, S. 1049).

Die Lageänderung des Absorptionsstreifens gegen das rote Ende des Spektrums ist aber in einigen Fällen eine so geringe, daß sie nicht allein für die grüne Farbe dieser Verbindungen verantwortlich gemacht werden kann. Größere Bedeutung für das Zustandekommen dieser Färbungen ist daher auch der einseitigen Absorption im Violett zuzuschreiben.

Wenn wir die Farbe der Triphenylmethanfarbstoffe auf die infolge der Ringschließung so zweckmäßig gebauten cyclostatischen Cromophore C=C, C=N, die Farbe der Dianilidine des β-Oxyacroleins auf die streptostatischen Chromophore C=C—C=N zurückführen, so können wir von einer Verbindung, die cyclostatische und streptostatische Chromophore enthält, erwarten, daß sie eine Mischungsfarbe der beiden Chromophore zeigen wird. Die beiden Absorptionsstreifen in Rot und Violett wären dann durch die cyclostatischen Chromophore der Triphenylmethanfarbstoffe und durch die streptostatischen Chromophore der Trimethingruppe veranlaßt. Die Differenz des weißen Lichtes abzüglich der zwei den erwähnten Chromophore eigentümlichen Absorptionsbanden gibt dann in Mischung die in Lösung und auf der Faser entstehenden grünen Färbungen. Auch nach den von J. Stark entwickelten Ansichten würden wir das Absorptionsspektrum eines Dirosanilidins des β-Oxyacroleins als eine Superposition des Absorptionsstreifens des Triphenylmethanrestes und der in der Trimethinkette vorhandenen Chromophore deuten können.

Wenn wir dagegen den Benzolkern[2]) als den eigentlichen Träger des die Farbe bedingenden Absorptionsbandes ansehen

---

[1]) Neuerdings haben H. Pauly und Frh. v. Buttlar auf die Wichtigkeit der Starkschen Anschauungen für den Chemiker hingewiesen, (Ann. Chem. 383, 254.) Das inzwischen erschienene Buch von H. Ley: „Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen", Leipzig 1911, vermittelt in dem Kapitel: „Die Absorptionserscheinungen vom physikalischen Standpunkt, S. 68 ff. in vorzüglicher Weise die Kenntnis der Starkschen Anschauungen und ihre Beziehungen gerade zu diesem Gebiet. Unsere voranstehenden Entwicklungen waren bereits im Jahre 1910 fertiggestellt.

[2]) Nach J. Stark muß man es vom physikalischen Standpunkt aus als fraglich bezeichnen, ob die Farbe und Absorption in den Azofarbstoffen und ähnlichen Substanzen ausschließlich durch den Benzolring bedingt sei.

und den chromophoren Gruppen nur die Aufgabe zuerteilen, dieses Band ins sichtbare Spektrum zu rücken, so würde uns die im Violetten auftretende Absorption weniger verständlich sein.

Denkbar wäre allerdings auch, daß die Verschiebung des einen Absorptionsstreifens nach Rot die Ursache der einseitigen Absorption im Violetten ist. Die schwingenden Teile in dem Molekül absorbieren nach E. Lommel nicht nur die Ätherwellen, die ihrer Schwingungszahl entsprechen, sondern auch sämtliche Oktaven.[1]) Ist der Absorptionsstreifen sehr weit nach Rot verschoben, so tritt eine Bandengruppe in das sichtbare Spektrum ein, deren Schwingungszahl doppelt so groß sein muß wie die der ersten. Wenn man beide Anschauungen vereinen will, könnte die einseitige Absorption der reingrüngefärbten Pseudodirosanilidine des β-Oxyacroleins [Kurv.-Tab. IV, 2, 6, 9] ihre größere Ausdehnung einer Additionswirkung der Schwingungen der streptostatischen Chromophore C=C—C=N und der in Oktave zur Grundschwingung entstandenen Schwingung („gleichsam als Oberton zum Grundton") der cyclostatischen Chromophore C=C, C=N zu danken haben.

Leider liegen über Absorptionsuntersuchungen der mit Chromophoren verbundenen Anilinfarbstoffe zu wenig Arbeiten[2]) vor, um einen endgültigen Entscheid in diesen Fragen treffen zu können.

Ohne Zuhilfenahme der spektroskopischen Untersuchungen bestände die Möglichkeit, den grünen Farbcharakter der Dirosanilidine des β-Oxyacroleins (bzw. der Rosdianilidine) darauf zurückzuführen, daß die elektronegative Eigenschaft des Chromophors C=C der Trimethingruppe wenigstens zum Teil neutralisierend auf die Basizität der Aminogruppen der Dirosanilidine des β-Oxyacroleins wirkt. Die als Chromophore dienenden Radikale verleihen nämlich nach Nietzki[3]) stets eine gewisse Tendenz zur Basizität oder Azidität. Durch die Chromophorgruppe C=C, deren azidifizierender Einfluß auch

---

[1]) S. a. Schütze, Z. f. physik. Chem. 9, 109.

[2]) Bei der spektroskopischen Untersuchung von Rosanilinpikrat konnte J. Landauer (Ber. 11, 1775) keine die Pikrinsäure andeutende Absorption im Violett entdecken.

[3]) Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe, 5. Aufl., S. 15.

dadurch bewiesen wird, daß die ungesättigten organischen Säuren stärkere Säuren sind, als die entsprechenden Glieder der gesättigten Reihe, würde also, analog wie O. Fischer für das Tetramethylparatriaminorosanilin durch Einführung einer Acetylgruppe gezeigt hat, die Basizität der zwei in Verbindung stehenden Rosanilinmoleküle derart geschwächt, daß die basische Wirkung je einer Aminogruppe zum Verschwinden kommt, und die eigentlich blauen, von Triamidotriphenylmethanen abgeleiteten Farbstoffe sich mehr wie die grünen von Diamidotriphenylmethanen abgeleiteten verhalten.[1])

Experimenteller Teil.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Propargylacetal.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurden die Angaben von Claisen und seiner Mitarbeiter Levy, Peltz, Streitwolf und Ruder[2]) berücksichtigt, die aus Acrolein durch Bromieren und Acetalisieren Acroleindibromidacetal, $BrCH_2—CHBr—CH(OC_2H_5)_2$, gewannen und dieses dann mittels alkoholischer Kalilauge in Propargylacetal, $HC{\equiv}C—CH(OC_2H_5)_2$, verwandelten. Es seien in Kürze unsere Beobachtungen mitgeteilt.

Zur Bereitung wurde der von Streitwolf beschriebene Apparat angewandt, der aus einer Eisenretorte und vier mit ihr verbundenen, zur Reinigung und Trocknung dienenden Vorlagen besteht. In der Eisenretorte, die einen Inhalt von 5 l hat, wurde das Gemisch von 1 kg Glycerin mit 200 g K_2SO_4 und 100 g H_2SO_4 durch einen Fletscherbrenner und zwei Vierbrenner möglichst stark und rasch erhitzt. Das Aufschäumen des Glycerins, das Streitwolf in dem Verbindungsrohr der Eisenretorte mit der ersten Vorlage sechsmal be-

[1]) Wertvolle spektralanalytische Untersuchungen birgt die Diss. von G. A. Becker: „Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution der Pyridinfarbstoffe aus sekundären Aminen“ (Dresden (1910), von der ich durch die Güte des Herrn Kollegen W. König Kenntnis nehmen konnte. R.

[2]) Levy, Diss., München 1897; Peltz, Diss., Kiel 1902; Streitwolf, Diss., Kiel 1904; Ruder, Diss., Kiel 1904; Claisen, Ber. 36, 3667.

obachtet hatte, trat nur zweimal ein. Gegen das Ende der äußerst rasch verlaufenden Reaktion ist die Hitze etwas zu mäßigen, weil sonst leicht schmierige Produkte das Verbindungsrohr verstopfen. Die Ausbeute aus je 1 kg Glycerin betrug ca. 25 % der Theorie.

Die Bromierung geschah nach den Vorschriften von E. Fischer und Tafel[1]). Ausbeute an Dibromid etwa 70 % Ausbeute an Dibromidacetal ca. 90 %. Die Ausbeute des aus Dibromidacetal gewonnenen Diäthylpropargylacetals hängt hauptsächlich von der Konzentration der angewandten alkoholischen Kalilösung ab. Je konzentrierter die Lösung ist, desto geringer ist die Ausbeute an Propargylacetal. Diese schon von Ruder gemachten Beobachtungen konnten wir durch einige Versuche bestätigen; in zwei Fällen wurde eine noch verdünntere Lösung als die von Ruder angewandte benutzt.

Für die Darstellung des Propargylacetals verarbeiteten wir wie Ruder Portionen von je 250 g des Dibromidacetals.

1. 250 g Dibromidacetal mit 636 g 20 prozent. alkoholischer Kalilauge behandelt. Ausbeute = 40 g Propargylacetal. (Fraktion 135°—150°).
2. Der gleiche Versuch wie der vorige. Ausbeute = 42 g Propargylacetal.
3. Zur Anwendung kamen 832 g einer 14,6 prozent. alkoholischen Kalilösung. Ausbeute = 55 g Propargylacetal.
4. 921 g einer 13 prozent. alkoholischen Kalilösung. Ausbeute = 70 g Propargylacetal.
5. 1012 g einer 11,7 prozent. alkoholischen Kalilösung. Ausbeute = ca. 60 g Propargylacetal.

Darstellung des β-Äthoxyacroleinacetals aus dem Rückstand von der Bereitung des Propargylacetals.

Der Destillationsrückstand bei der Darstellung des Propargylacetals besteht im wesentlichen aus Propargylacetal, Monobromacroleinacetal und β-Äthoxyacroleinacetal, und kann nach Claisen und Ruder durch Erhitzen mit Natriumacetat in Äthoxyacroleinacetal übergeführt werden. Der Versuch wurde in gleicher Weise, wie Ruder angibt, ausgeführt. Die Ausbeute aus 210 g Destillationsrückstand betrug 108 g Äthoxyacroleinacetal,

$$C_2H_5O.CH{=}CH{-}CH(OC_2H_5)_2.$$

[1]) E. Fischer u. Tafel, Ber. 20, 3388.

Darstellung des β-Äthoxyacroleinacetals aus β-Äthoxy-α-brompropionaldehydacetal, $(C_2H_5O).CH_2.CHBrCH(OC_2H_5)_2$.

120 g Acroleindibromid, das mit 360 g salzsaurem (1%) absol. Alkohol vermischt war, wurde in einer dickwandigen, $^1/_2$ l fassenden Druckflasche 48 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die erkaltete braune Flüssigkeit blieb einige Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Beim Öffnen der Flasche war nur sehr wenig Druck vorhanden. Das entstandene β-Äthoxy-α-brompropionaldehydacetal wurde aus der mit $^1/_2$ l Wasser verdünnten Lösung durch Ausschütteln mit Äther ausgezogen. Zur Trocknung der Ätherextraktion wurde mittels eines guten Teclubrenners in einem hessischen Tiegel frisch ausgeglühtes Kaliumcarbonat benutzt. Nach zwei Tagen wurde die ätherische Lösung vom beigemischten Kaliumcarbonat abgegossen und auf dem Wasserbade destilliert. Sowie das Thermometer die Temperatur 40° erreichte, wurde die Destillation unterbrochen. Als Destillationsrückstand blieb in dem Kolben ein hellgelbes Öl zurück, das sich jedoch durch weiteres Erhitzen auf dem Wasserbade leicht zersetzt und braun färbt. Ruder[1]), der in gleicher Weise nach den Angaben von E. Fischer und Giebe[2]) β-Äthoxy-α-brompropionaldehydacetal darstellte, erhielt in diesem Falle einen braungefärbten Rückstand. Um eine Zersetzung des Öls hintanzuhalten, ist nicht nur Vorsicht beim Abdestillieren nötig, sondern die abzudestillierende Ätherlösung muß möglichst wasserfrei sein. Da Kaliumcarbonat selbst beim Erhitzen auf 100° noch ca. 5% Wasser zurückhält, darf zur Entwässerung nur stark ausgeglühtes Kaliumcarbonat verwandt werden. Das Öl, das noch Acroleindibromid enthält, wurde mit sehr verdünnter Natronlauge[3]) (1:10) versetzt, bis auf weiteren Zusatz Erwärmung nicht mehr konstatiert werden konnte. Es schied sich dann als unterste Schicht in der braungefärbten Natron-

[1]) Ruder, Diss., Kiel 1904.

[2]) E. Fischer u. Giebe, Ber. 30, 3056.

[3]) Auch E. Fischer u. Giebe wandten sehr verdünnte Natronlauge an, während Ruder das vierfache Volumen Normalnatronlauge zu dem Öle gibt.

lauge ein fast reinweißes Öl ab. Um es von ihm etwa noch anhaftendem Acroleindibromid zu befreien, wurde es ca. einen Tag lang mit der verdünnten Natronlauge auf der Schüttelmaschine kräftig durcheinander geschüttelt. Nach dem Ausäthern, Trocknen und Abdestillieren des Äthers erhielten wir so eine nur mehr schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit. Ausbeute 89 g.

Ein Teil des Öls (50 g) wurde einer Rektifikation im Vakuum unterworfen. Bei 15 mm Druck destillierte das β-Äthoxy-α-brompropionaldehydacetal zwischen 106° und 112° als eine vollständig klare und wasserhelle Flüssigkeit über. Ausbeute 16 g. Das von Ruder im Vakuum fraktionierte Produkt hatte eine schwach gelbliche Farbe. Die in einem Brühlschen Pyknometer ausgeführte Dichtebestimmung ergab als spezif. Gewicht des im Vakuum destillierten wasserklaren Öles 1,181. Dieses Resultat stimmt annähernd mit der von E. Fischer und Giebe angegebenen Zahl (1,185), während Ruder das spezif. Gewicht 1,140 gefunden hat. Da das spezif. Gewicht unseres nicht im Vakuum destillierten gelblich gefärbten Rohöls 1,135 betrug, hatte Ruder wohl kein ganz reines Material in Händen. Auch die Ausbeute an β-Äthoxy-α-brompropionaldehydacetal war eine bedeutend bessere als die von Ruder erzielte. Aus 120 g Acroleindibromid gewannen wir 89 g Rohöl, das seinem spezif. Gewicht nach dem von Ruder im Vakuum fraktionierten Produkt entspricht; Ruder erhielt aus der gleichen Menge Dibromid nur 42 g Acetal. Nach dem Vorversuch (s. o.) würde sich aus unserem Gesamtrohöl (89 g) bei der Vakuumdestillation eine Ausbeute an ca. 71 g Reinöl ergeben haben. E. Fischer und Giebe erhielten aus 100 g Dibromid 64 g reines Acetal. Zur Darstellung des Äthoxyacroleinacetals hielten wir es nicht für nötig, das im Vakuum destillierte β-Äthoxy-α-brompropionaldehydacetal zu verwenden, da unser Rohöl bereits den Reinheitsgrad des Ruderschen Produktes besaß.

20 g des gelblich gefärbten Äthoxybromacetals wurden nach den Vorschriften Ruders mit 40 g einer 15 prozent. Kalilösung im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Ausäthern und Abdestillieren des Äthers betrug die Ausbeute der zwischen 185°—200° übergehenden Fraktion

9 g (Ruder 10 g). Ein zweiter, in gleicher Weise ausgeführter Versuch lieferte uns die gleiche Ausbeute an Äthoxyacroleinacetal.

Die für die Kondensationen nötigen einfachen und methylierten Leukaniline stellten wir uns nach den bekannten Methoden dar. Das Kondensationsprodukt von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Orthotoluidin in konz. Schwefelsäure das sehr leicht teerartig wird, konnten wir analysenrein erhalten. Die Rohleukobase wurde in Äther gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Ligroin versetzt. Aus dem Filtrat des sich auf dem Boden der Krystallisierschale absetzenden Harzes schieden sich nach zweitägigem Stehen sternförmig gruppierte Krystallaggregate aus. Die Ausbeute ist nur gering. Bei 141° schmilzt die Leukobase zu einer hellbläulichen Flüssigkeit.

0,1418 g gaben bei 21° und 744 mm Druck 14,9 ccm N.

	Ber. auf $C_{24}H_{29}N_3$:	Gef.:
N	11,70	11,70 %.

A. Kondensation von Ortho-, Meta- und Paraleukomalachitgrün mit Propargylacetal.

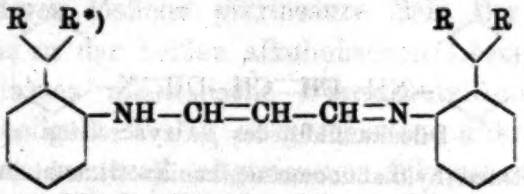
1. Kondensation von Orthoaminoleukomalachitgrün mit Propargylacetal.

Orthoaminoleukomalachitgrün[1]) (Tetramethyldiaminoortholeukanilin) wurde nach den Angaben von O. Fischer gewonnen. 10 g der Leukobase wurden in ca. 150 ccm Wasser aufgeschlämmt und durch Zugabe von 3,6 g Salzsäure (38 prozent.) völlig gelöst. Diese Lösung wurde mit der berechneten Menge Propargylacetal (1,8 g) versetzt und in einem Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Steigrohr unter öfterem und kräftigem Umschütteln etwa einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis der charakteristische Diacetalgeruch nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Nach längerem Stehen schied sich das salzsaure Salz des Kondensationsproduktes als ein gelber Körper ab. Aus dem mit 500 ccm Wasser verdünnten Filtrat wurde durch Fällen mit überschüssigem Ammoniak (in Kältemischung) die Base freigemacht und in hellgelben,

---

[1]) O. Fischer, Ber. 15, 682; 18, 1889.

mit einem Stich ins Grüne versehenen Flocken erhalten. Der Niederschlag wurde mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen und auf Ton über konz. Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Es entstand so ein hellgefärbter, äußerst leichter pulverförmiger Körper, der in Toluol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Essigester leicht, in Äther, Aceton, Ligroin schwer löslich war. Gereinigt wurde er durch Lösen in Benzol und partielles Ausfällen mit Ligroin. Sein Schmelzpunkt ist infolge von Zersetzung nicht zu bestimmen. Rohausbeute: ca. 10 g.



2-Dileukanilidin des β-Oxyacroleins.[1])

0,0747 g gaben bei 18° und 748 mm Druck 7,3 ccm N.

	Ber. für $C_{49}H_{54}N_6.H_2O$:	Gef.:
N	11,28	11,12 %.

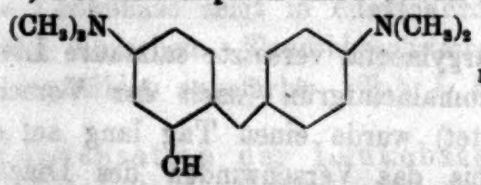
Durch Oxydation in alkoholisch essigsaurer Lösung mit Chloranil entsteht eine grüne Farblösung. Die 1 prozent. Ausfärbung auf tannierte Baumwolle lieferte ein bläuliches Grün. (Tab. I, B 1).

2. Kondensation von Metaaminomalachitgrün mit Propargylacetal.

Metaaminoleukomalachitgrün (Tetramethyldiaminometaleukanilin) wurde ebenso wie die Orthoverbindung bereitet und in gleicher Weise mit Propargylacetal in salzsaurer Lösung bei

---

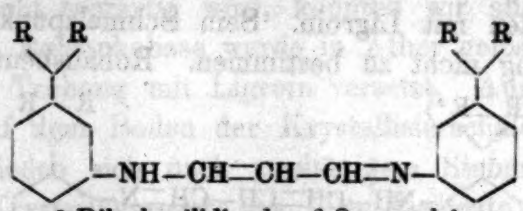
*) Der Raumersparnis halber sei der Komplex



mit: bezeichnet.

[1]) Georg Albert Becker hat in seiner Diss. (Dresden 1910) die von ihm hergestellten Pyridinfarbstoffe als Pentamethiniumverbindungen bezeichnet. Auch wir haben seiner Zeit die Frage ventiliert, ob unsere Produkte nicht am besten als Trimethiniumverbindungen zu bezeichnen wären, geben aber schließlich der obigen Nomenklatur den Vorzug.

Wasserbadtemperatur kondensiert. Aus der grüngefärbten Lösung fiel das salzsaure Salz nach längerem Stehen als gelbes Pulver aus. Die mit Ammoniak freigemachte Base bildete in wäßriger Lösung einen gelben flockigen Niederschlag; über konz. Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, ein leichtes, dunklergelb gefärbtes Pulver. Zur Reinigung wurde die Base in Eisessig gelöst und mit Natriumacetatlösung gefällt. Sie sintert bei 105° und schmilzt bei 135°.



3-Dileukanilidin des β-Oxyacroleins
(Di-Tetramethyldiaminometaleukanilinotrimethiniumbase nach G. A. Becker).

0,2577 g gaben bei 18° und 750 mm Druck 25,6 ccm N.

	Ber. für $C_{49}H_{54}N_6.H_2O$:	Gef.:
N	11,28	11,32 %

Von dieser Substanz wurde auch das Platinsalz darzustellen gesucht, weil die Stickstoffanalysen der anfänglich durch Benzol-Ligroin gereinigten Verbindung keine genauen Resultate lieferten. Zu dem Zwecke wurden 0,726 g Base in 1 g Salzsäure (1,06 proz.) durch Erwärmen gelöst und mit 2,5 g Platinchloridlösung versetzt. Das Platinsalz fiel als ein gelborangefarbenes Pulver aus. Der Analyse nach wurde jedoch auch auf diese Weise kein reineres Produkt gewonnen.

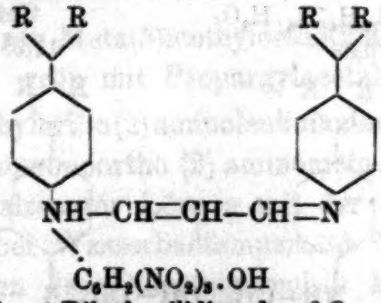
Die 1 prozent. Ausfärbung auf tannierte Baumwolle lieferte ein reines, tiefes, leuchtendes Dunkelgrün. (Tab. I, B 2).

3. Kondensation von Paraaminomalachitgrün mit Propargylacetal.

Die mit 1,8 g Propargylacetal versetzte salzsaure Lösung von 10 g Paraaminoleukomalachitgrün (nach der Vorschrift von O. Fischer[1]) bereitet) wurde einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Verschwinden des Diacetalgeruches das Ende der Kondensation anzeigte. Aus der mit Eis gekühlten salzsauren Lösung fiel durch Zugabe von über-

[1]) O. Fischer, Ber. 14, 2527.

schüssigem Ammoniak das 4-Dileukanilidin des β-Oxyacroleins in grüngelben Flocken aus, die beim Abfiltrieren ein etwas schmieriges Produkt bildeten. Durch Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum resultierte ein dunkelgelbes, mit einem Stich ins Blaugrüne versehenes Pulver. Da es aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht umkrystallisierbar war, wurde es zunächst durch Lösen in Eisessig und Ausfällen mit Natriumacetat gereinigt. Die Stickstoffanalysen stimmten aber auch dann noch nicht innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen mit der theoretisch berechneten Stickstoffmenge überein. Es wurde daher das schwer lösliche pikrinsaure Salz der Base dargestellt, indem zu der heißen alkoholischen Lösung des Kondensationsproduktes alkoholische Pikrinsäurelösung gegeben wurde. Das hellgelb flockig ausgeschiedene Pikrat, das zur Entfernung von eventuell mitgerissener Pikrinsäure mehrmals mit warmem Alkohol in einer Reibschale zerrieben und filtriert wurde, lieferte getrocknet ein hellgelbes krystallinisches Pulver, das sich bei ca. 125° zersetzt.



Pikrat des 4-Dileukanilidins des β-Oxyacroleins.

0,0885 g gaben bei 30° und 748 mm Druck 11,1 ccm N.

	Ber. für $C_{49}H_{54}N_6.C_6H_2(NO_2)_3.OH$:	Gef.:
N	13,19	13,36 %.

Die in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil oxydierte Leukobase zeigt in einer Verdünnung 1:5000 ein rotviolettes Aussehen. Tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle wird dunkelblau angefärbt. (Tab. I, B 3).

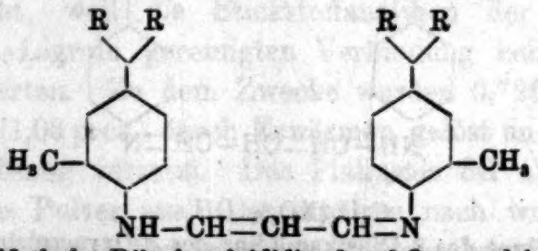
B. Kondensation der Leukobasen aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Ortho-, Meta- und Paratoluidin in Salzsäure mit Progargylacetal.

1. Kondensation von Metamethylparaaminoleukomalachitgrün mit Propargylacetal.

10 g obiger Leukobase[1]) wurden mit der entsprechenden Menge Propargylacetal (1,8 g) und 3,9 g Salzsäure (38 prozent.) in wäßriger Lösung versetzt. Das sich grün färbende Gemisch wurde nach kräftigem Durcheinanderschütteln 12 Stunden lang in einem mit Steigrohr versehenen Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der erkalteten Flüssigkeit begann sich nach einiger Zeit das salzsaure Salz des Kondensationsproduktes als graugrünes Pulver abzusetzen. Die mittels Ammoniak freigemachte Base stellte nach dem Trocknen ein gelbes Krystallpulver dar. Die alkoholische Lösung, die grünliche Fluorescenz zeigt, wird durch längeres Kochen leicht oxydiert und färbt sich violett. Die Leukobase löst sich in Alkohol nicht vollständig, sondern es bleibt ein Teil als schmieriges Produkt zurück. Aus dem Filtrat der heißen Alkohollösung scheidet sich die Base in reinem Zustand als gelbes Pulver krystallinisch ab, das sich bei 115°—120° zersetzt, bei 135° eine zähflüssige dunkelbraune Masse bildet.

0,0747 g gaben bei 21° und 756 mm Druck 7,3 ccm N.

	Ber. für $C_{51}H_{58}N_6 . H_2O$:	Gef.:
N	10,88	11,05 %.



5-Methyl-4-Dileukotoluididin des β-Oxyacroleins.

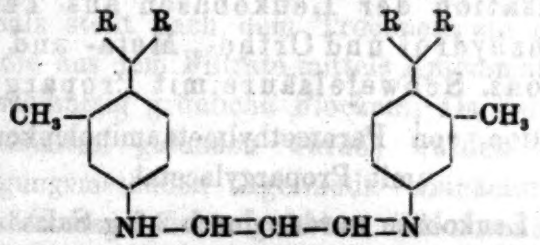
Die in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil oxydierte Leukobase erzeugt auf der Faser einen grünlich hellblauen Farbstoff. (Tab. II, B 1).

2. Kondensation von Orthomethylparaaminoleukomalachitgrün mit Propargylacetal.

Die salzsaure Lösung des Leukokörpers wurde mit 1,8 g Propargylacetal versetzt und einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das salzsaure Salz des Dileukanilidins wurde abfiltriert, und aus dem Filtrat durch Fällen mit Ammoniak nochmals die Base in gelben, durch Oxydation etwas grünlich

[1]) Reitzenstein u. Runge, dies. Journ. [2] 71, 47.

angelaufenen Flocken erhalten. Das auf Ton getrocknete gelbe Pulver ist leichtlöslich in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, mittelschwer in Alkohol, schwerlöslich in Äther, Ligroin. Es zersetzt sich bei ca. 90° und schmilzt bei 130°. Gereinigt wurde es durch partielles Ausfällen der Benzollösung mit Ligroin.



6-Methyl-4-Dileukotoluididin des β-Oxyacroleins.

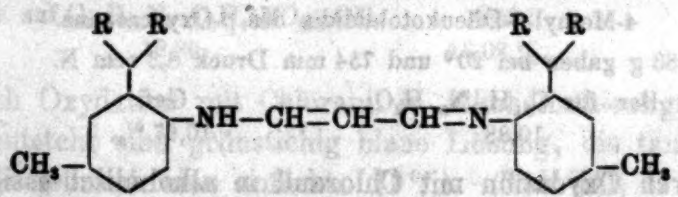
0,1058 g gaben bei 20° und 753 mm Druck 10,2 ccm N.

	Ber. für $C_{61}H_{58}N_6.H_2O$:	Gef.:
N	10,88	10,94 %.

Die 1 prozent. Ausfärbung tannierter Baumwolle ist ein grünliches Blau. (Tab. II, B 2).

3. Kondensation von Meta(5)methylortho(2)aminoleukomalachitgrün mit Propargylacetal.

Meta(5)methylortho(2)aminoleukomalachitgrün [1]) (Tetramethyldiparaaminomonoortho (2) aminometa (5) tolyldiphenylmethan) wurde in salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Propargylacetal bei Wasserbadtemperatur einen Tag lang bis zum Verschwinden des Diacetalgeruches kondensiert. Durch Versetzen mit Ammoniak fiel die Leukobase als hellgrüner, flockiger Körper aus. Getrocknet lieferte sie ein lichtgelbes Pulver, das sich aus keinem der gebräuchlichen Solventien umkrystallisieren ließ. Die Reinigung wurde deshalb durch Lösen in Eisessig und Ausfällen mit Natriumacetat bewerkstelligt. Es sintert bei ca. 85° und schmilzt bei 120°.



5-Methyl-2-Dileukotoluididin des β-Oxyacroleins.

[1]) Noelting, Ber. 24, 3127.

0,2797 g gaben bei 14° und 750 mm Druck 26,2 ccm N.

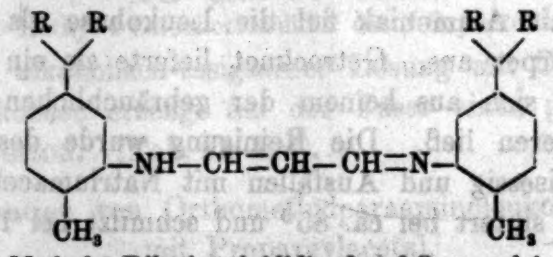
	Ber. für $C_{51}H_{58}N_6.H_2O$:	Gef.:
N	10,88	10,87 %.

Auf der Baumwollfaser erzeugt der Farbstoff eine blaugrüne Nüance. (Tab. II, B 3).

C. Kondensation der Leukobasen aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Ortho-, Meta- und Paratoluidin in konz. Schwefelsäure mit Propargylacetal.

1. Kondensation von Paramethylmetaaminoleukomalachitgrün mit Propargylacetal.

10 g der Leukobase wurden durch 3,9 g Salzsäure (38 proz.) nnd 150 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 1,8 g Propargylacetal 12 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Aus dem mit Eis gekühlten Filtrat des nach einiger Zeit sich ausscheidenden hellgrünen salzsauren Salzes wurde die freie Base des Kondensationsproduktes durch Fällen mit Ammoniak im Überschuß in hellgrünen Flocken erhalten, die sich beim Abfiltrieren und Streichen auf Ton als ein schmieriges, äußerst schwer zu trocknendes Produkt erwiesen. Über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, bildete sie ein gelblich hellgrünes Pulver. Zwecks Reinigung war es nötig, sie mehrmals in Eisessig zu lösen und mit Natriumacetat auszufällen. Das durch Oxydation grün angelaufene Produkt zersetzt sich bei ca. 75° und schmilzt bei 120°.



4-Methyl-3-Dileukotoluididin des β-Oxyacroleins.

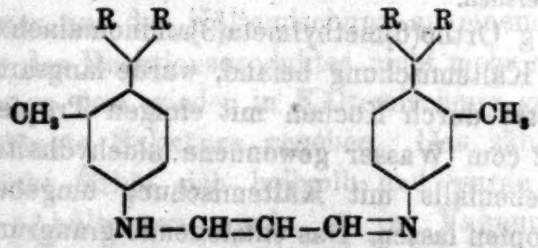
0,0883 g gaben bei 20° und 754 mm Druck 8,3 ccm N.

	Ber. für $C_{51}H_{58}N_6.H_2O$:	Gef.:
N	10,88	10,67 %.

Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung wurde eine dunkelgrüne Farblösung erzeugt, welche tannierte Baumwolle intensiv dunkelgrün färbt. (Tab. II, B 4).

2. Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metatoluidin in konz. Schwefelsäure mit Propargylacetal.

10 g obiger Leukobase[1]) wurden in wäßriger Lösung nach Zugabe von 3,9 g Salzsäure (38proz.) und 1,8 g Propargylacetal einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das sich ausscheidende Salz stellt nach dem Trocknen ein dunkelgrünes Pulver dar; die aus dem Filtrate mittels Ammoniak ausgefällte Base bildet schmutzig grünliche Flocken. Da kein geeignetes Krystallisationsmittel gefunden wurde, wurden verschiedene andere Reinigungsmethoden angewandt. Zunächst wurde das im trockenen Zustand dunkelgefärbte Dileukanilidin in verdünnter Essigäure gelöst und durch Natriumacetat wieder ausgefällt. Auch durch Lösen in Salzsäure, Aufkochen mit Tierkohle und Ausfällen mit Ammoniak wurde versucht, ein reineres Produkt zu erhalten. Die Analysen der in dieser Weise gereinigten Substanz konnten jedoch nicht befriedigen. Der spektoskopischen Untersuchung zufolge dürfte das gleiche Produkt wie das aus der Kondensation der Leukobase aus dem Michlerschen Hydrol und Metatoluidin in Salzsäure mit Propargylacetal vorliegen.



6-Methyl-4-Dileukotoluididin des β-Oxyacroleins.

Das pikrinsaure Salz dieser Base konnte zur Analyse gebracht werden. Es sintert bei 92° und beginnt ungefähr bei 170° zu schmelzen.

0,0839 g gaben bei 19° und 744 mm Druck 9,8 ccm N.

	Ber. auf $C_{51}H_{58}N_6.C_6H_3(NO_2)_3.OH$:	Gef.:
N	12,80	13,03 %.

Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung entsteht eine grünstichig blaue Lösung, die tannierte Baumwolle grünlich blau anfärbt. (1 %). (Tab. III, B 1).

---

[1]) Reitzenstein u. Runge, dies. Journ. [2] 71, 62.

3. Kondensation von Ortho(6)methylmeta(3)aminoleukomalachitgrün mit Propargylacetal.

Dieses Kondensationsprodukt wurde bereits von Reitzenstein und Schwerdt[1]) beschrieben.

Da bei Gewinnung des Propargylacetals große Mengen desselben von dem ihm beigemischten Alkohol mitgerissen wurden, von welch letzterem es auch durch öfteres Durchrektifizieren nicht völlig zu trennen war, wurde der Versuch gemacht, ob sich diese alkoholischen Vorläufe nicht auch zu den Kondensationen verwenden ließen. In 40 ccm der alkoholischen Propargylacetallösung, die mit 3,9 g Salzsäure (38proz.) versetzt war, wurden 10 g Ortho(6)methylmeta(3)aminomalachitgrün eingetragen. Diese Lösung wurde ca. 20 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, sodann bis zur Hälfte eingedampft und längere Zeit (ca. 8 Tage) stehen gelassen. Das salzsaure Additionsprodukt schied sich in gelbgrünen Krystallen ab, die sich durch Vergleichen des Schmelzpunktes als identisch mit dem von Schwerdt dargestellten salzsauren Salz erwiesen.

D. Additionsprodukt des Propargylaldehyds mit einem Molekül (Ortho(6)methylmeta(3)aminomalachitgrün.

1. Versuch.

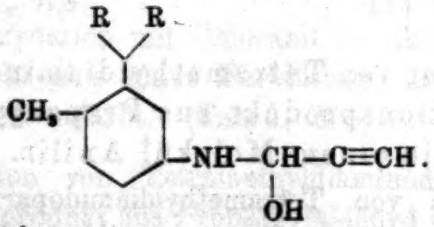
Zu 3,59 g Ortho(6)methylmeta(3)aminomalachitgrün[2]), das sich in einer Kältemischung befand, wurde langsam das aus 3 g Propargylacetal durch Kochen mit einigen Tropfen Schwefelsäure und 12 ccm Wasser gewonnene aldehydhaltige Destillat aus einem ebenfalls mit Kältemischung umgebenen Tropftrichter eintropfen lassen. Das entstehende graugrüne, schmierig zähflüssige Produkt blieb über Nacht in der Kältemischung stehen. Aus heißem Essigester war es nicht wie die ähnlich gebaute, von Claisen erhaltene Anilinverbindung

$$C_6H_5.NHCH.C{\equiv}CH$$
$$\quad\quad\quad

Teil des Additionsproduktes durch Zugabe von Äther zu der esterhaltigen Lösung ausgefällt. Da die Ausbeute jedoch eine sehr geringe war, erwies es sich als günstiger, den übrigen Teil des Produktes in Benzol zu lösen und mit Ligroin auszufällen. Das auf diese Weise gereinigte, lichtgelb gefärbte Produkt, das sich bei ca. 177° zersetzt, kann, wie die nachstehenden Stickstoffbestimmungen zeigen, noch nicht als analysenrein angesehen werden.

I. 0,1198 g gaben bei 18° und 757 mm Druck 9,9 ccm N.
II. 0,1042 g gaben bei 18° und 754 mm Druck 8,4 ccm N.

	Ber. auf $C_{27}H_{31}ON_3$:	Gef.: I.	II.
N	10,17	9,66	9,21 %



2. Versuch.

14 g Ortho(6)methylmeta(3)aminoleukomalachitgrün wurden unter Umrühren mit einem breitgedrückten Glasstab allmählich bei starker Eiskühlung mit dem aus 12 g Propargylacetal gewonnenen Aldehyd versetzt. Sobald auch nach längerem Herausnehmen aus der Kältemischung an einem Thermometer Erwärmung des Reaktionsproduktes nicht mehr zu konstatieren war, wurde zu dem wieder in Kältemischung gebrachten Gemenge verdünnte Salzsäure gegeben. Das zähflüssige, graugrüne Produkt färbte sich hellgelb und wurde krystallinisch. Nach dem Abfiltrieren wurde es im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet. Da die Substanz beim Streichen auf Ton leicht etwas harzige Beschaffenheit annimmt, ist der Gebrauch von Ton fürs Trocknen zu vermeiden. Die Verbindung ist leichtlöslich in Benzol, Toluol und Alkohol, schwerlöslich in Essigester, Äther und Ligroin.

Sie wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und hieraus in feinen zitronengelben Nadeln erhalten, die sich erst bei 253° zu zersetzen beginnen. Ein scharfer Schmelzpunkt war nicht zu ermitteln. Der im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Körper zieht an der Luft äußerst leicht Wasser an.

0,1615 g gaben bei 18° und 748 mm Druck 11 ccm N..
0,2108 g gaben 0,1635 g AgCl.
0,1237 g gaben 0,2621 g CO_2 und 0,0822 g H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{34}N_3OCl_3.2H_2O$:	Gef.:
N	7,51	7,74 %
Cl	19,06	19,16 „
C	58,01	57,78 „
H	6,81	7,36 „ .

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung der besser getrockneten Substanz ergab der wasserfreien Verbindung entsprechende Zahlen.

0,2178 g gaben 0,4951 g CO_2 und 0,1318 g H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{34}N_3OCl_3$:	Gef.:
C	62,00	61,98 %
H	6,51	6,70 „ .

E. Kondensation von Tetramethyldiaminoleukanilinen mit dem Additionsprodukt aus Propargylaldehyd mit je einem Molekül Anilin.

1. Kondensation von Tetramethyldiamidoparaleukanilin mit dem Additionsprodukt aus Propargylaldehyd mit einem Molekül Anilin.

1 g Paraleukanilin in 7 ccm absolutem salzsäurehaltigen Alkohol gelöst (in 100 ccm 1,547 g HCl) wurde zu einer konz. Lösung des Monamins des Propargylaldehyds[1]),

$$C_6H_5NH.CH(OH)-C\equiv CH,$$

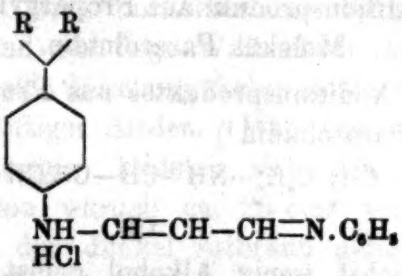
(0,423 g in möglichst wenig Alkohol gelöst) gegeben. Aus der bläulichen Lösung, die der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, schieden sich nach etwa drei bis vier Tagen blaugrüne, leicht oxydable Krystalle ab. Aus dem Filtrat der Lösung konnte auf Zugabe von wenig Wasser eine etwas bessere Ausbeute dieser Verbindung erzielt werden. Zur Reinigung wurde das Paraleukodianilidin des β-Oxyacroleins in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Es sintert bei 155° und schmilzt bei 178°. Rohausbeute etwa 0,7 g.

0,0861 g der wasserfreien Subst. gaben 0,2378 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.
0,0661 g der wasserfreien Substanz gaben bei 22° und 754 mm Druck 6,3 ccm N.

---

[1]) Dargestellt nach W. Peltz. Diss. Kiel 1902 (aus Propargylaldehyd, Smp. 122°).

	Ber. für $C_{32}H_{34}N_4.HCl$:	Gef.:
C	75,22	75,16 %
H	6,85	6,62 „
N	10,97	10,71 „ .

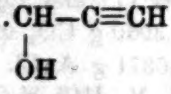


4-Leukodianilidin des β-Oxyacroleins.

Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung entsteht eine blaue Farblösung, die tannierte Baumwolle blauviolett anfärbt. (Tab. I, A 3).

2. Kondensation von Tetramethyldiaminometaleukanilin mit dem Additionsprodukt aus Propargylaldehyd mit einem Molekül Anilin.

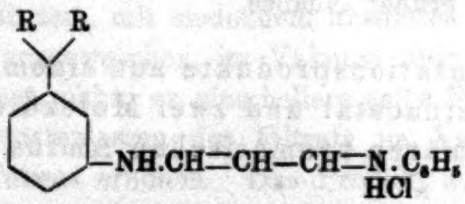
0,387 g Anilinmonamin des Propargylaldehyds



wurden mit 0,9 g Tetramethyldiaminometaleukanilin in alkoholischer salzsaurer Lösung versetzt. Da trotz längeren Stehens beim freiwilligen Verdunstenlassen des Alkohols keine Ausscheidung des gewünschten Reaktionsproduktes zu bemerken war, wurden zur Lösung einige Tropfen Wasser gegeben. Die Ausbeute des ausfallenden Körpers ist sehr gering (0,5 g). Die über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz sintert bei 160° und schmilzt bei 192°.

0,0857 g lieferten 0,0218 g AgCl.

	Ber. auf $C_{32}H_{34}N_4.HCl.2H_2O$:	Gef.:
Cl	6,49	6,29 %.



3-Leukodianilidin des β-Oxycrorleins.

Die oxydierte grüne Farblösung erzeugt auf der tannierten Baumwollfaser ein gelbstichiges Grün. (Tab. I, A 2).

3. Kondensation von Ortho(6)methylmeta(3)aminoleukomalachitgrün mit dem Additionsprodukt aus Propargylaldehyd mit einem Molekül Paratoluidin.

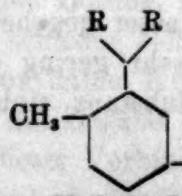
0,636 g des Additionsproduktes aus Propargylaldehyd mit einem Molekül Paratoluidin[1])

$$CH_3.C_6H_4-NH-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-C\equiv CH$$

wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit 1,362 g Ortho(6)methylmeta(3)aminoleukomalachitgrün (gelöst in 10 ccm 1,5 prozent. alkoholischer Salzsäure) versetzt. Auf Zugabe einiger Tropfen Wasser fällt aus der dunkelgrünen Lösung nach etwa zweitägigem Stehen die Leukobase als ein gelbes krystallinisches Produkt aus (Ausbeute 0,9 g). Gereinigt wurde dasselbe durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser. Die Verbindung beginnt sich bei ca. 156° dunkler zu färben und bei 180° zu schmelzen.

0,2425 g lieferten bei 17° und 762 mm Druck 20,7 ccm N.
0,1472 g lieferten 0,3960 g CO_2 und 0,0896 g H_2O.
0,1406 g lieferten 0,0371 g AgCl.

	Ber. auf $C_{34}H_{38}N_4.HCl.H_2O$:	Gef.:
N	10,06	9,94 %
C	73,31	73,37 „
H	7,36	6,76 „
Cl	6,38	6,55 „ .



6-Methyl-3-Leukodi-p-toluididin des β-Oxyacroleins.

Auf der tannierten Baumwolle fixiert sich die oxydierte Leukobase mit grüner Nüance.

F. Kondensationsprodukte aus einem Molekül Äthoxyacroleinacetal und zwei Molekülen eines primären aromatischen Amins.

[1]) Dargestellt nach W. Peltz. Diss. Kiel 1902.

1. Kondensationsprodukt aus einem Molekül Äthoxyacroleinacetal mit zwei Molekülen Anilin.

10 g destilliertes Anilin wurden in einem mit Thermometer versehenen Fraktionskolben mit 9,3 g Äthoxyacroleinacetal versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die zunächst noch hellgelbe Mischung färbte sich allmählich orangerot und geriet in heftiges Sieden. Wie das auf 80° steigende Thermometer anzeigte, bildeten sich Alkoholdämpfe. Nach beendeter Reaktion wurden ca. 25 ccm verdünnte Salzsäure zugegeben. Aus der dunkel rotbraun gefärbten Lösung fiel eine dunkelgelbe Verbindung aus. Zur Analyse konnte das aus einem Vorversuch gewonnene Produkt benützt werden. Aus einer Mischung gleicher Teile Methylalkohol und Wasser krystallisierte die Verbindung in gelborangegefärbten Nadeln, die bei 215° schmolzen. Schmelzpunkt wie auch die nachstehende Analyse weisen auf die Identität mit dem von Claisen dargestellten Dianilidin des β-Oxyacroleins:

$C_6H_5.NH.CH{=}CH{-}CH{=}N.C_6H_5$, F. P. 215°.

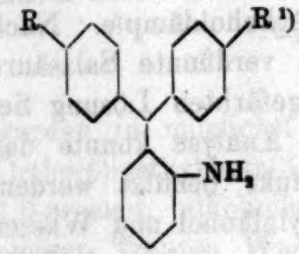
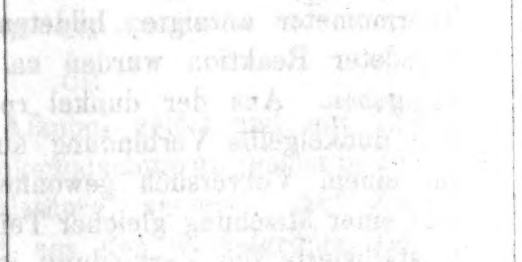
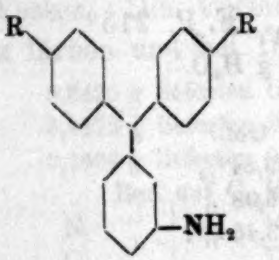
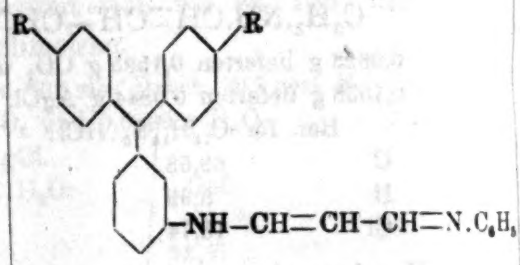
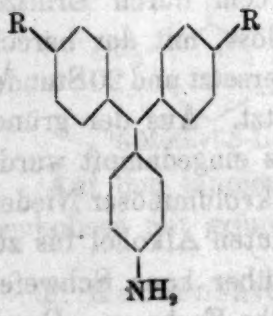
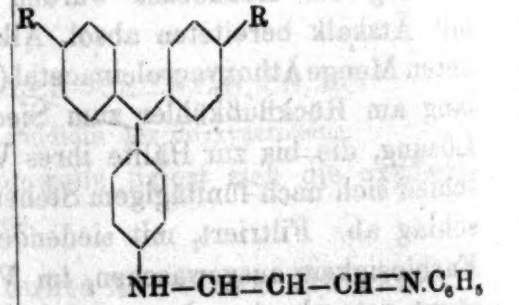
0,0623 g lieferten 0,1595 g CO_2 und 0,0342 g H_2O.
0,1558 g lieferten 0,0844 g AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2.HCl$:	Gef.:
C	69,63	69,84 %
H	5,99	6,08 „
Cl	13,74	13,46 „ .

2. Kondensationsprodukt von einem Molekül Äthoxyacroleinacetal mit zwei Molekülen Ortho(6)methylmeta(3)aminoleukomalachitgrün.

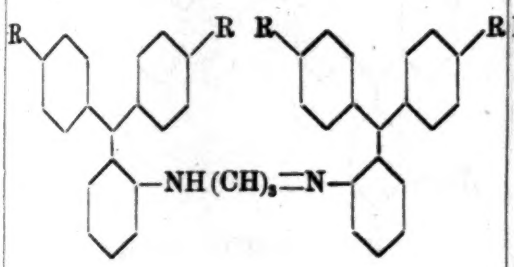
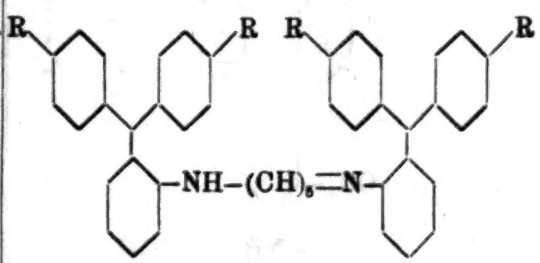
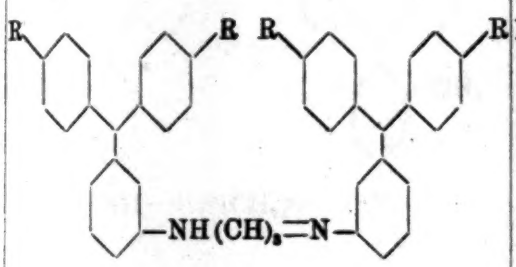
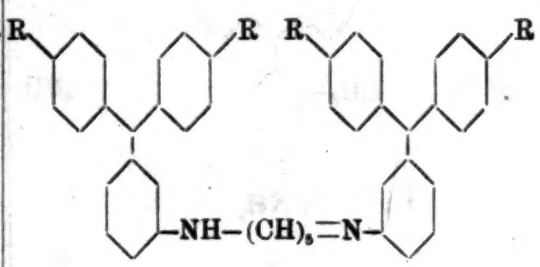
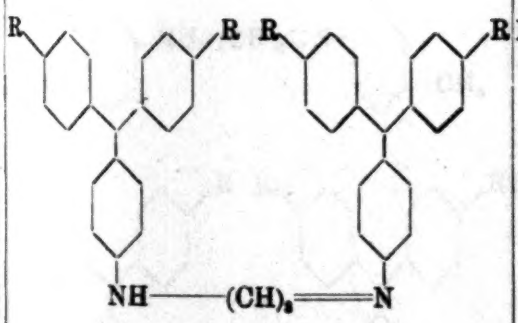
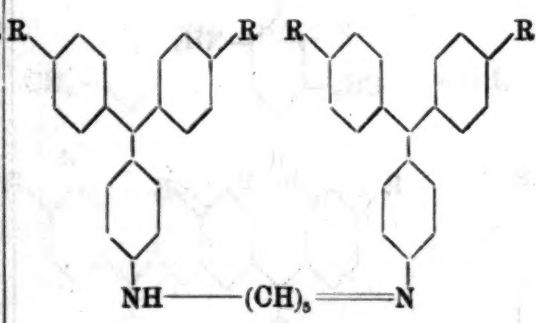
5 g der Leukobase wurden in 120 ccm durch Erhitzen mit Ätzkalk bereiteten absol. Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Äthoxyacroleinacetal (1,21 g) versetzt und 20 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Aus der grünen Lösung, die bis zur Hälfte ihres Volumens eingedampft wurde, schied sich nach fünftägigem Stehen ein dickvoluminöser Niederschlag ab. Filtriert, mit siedendem absoluten Alkohol bis zur Farblosigkeit ausgewaschen, im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet, nahm er eine hellere gelbe Farbe an. Durch weiteres Verdunstenlassen des Filtrats im Vakuum ließ sich die Ausbeute etwas erhöhen. Das Produkt schmilzt bei 194° und ist, wie die Analyse dartut, vollkommen rein. Es enthält

Tabelle

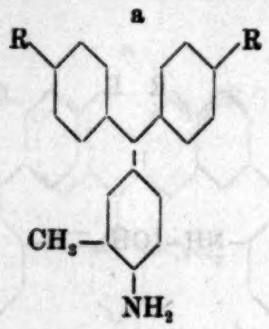
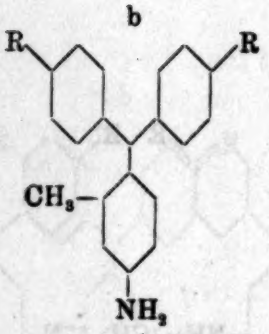
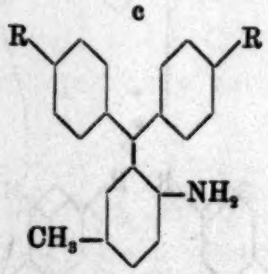
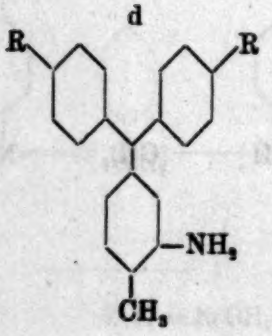
	A
Grundkörper	Rosdianilidine des β-Oxyacroleins
a 	1. 
b 	2. 
c 	3. 

[1]) R = $N(CH_3)_2$.

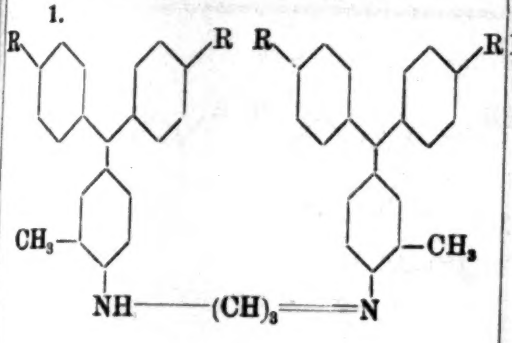
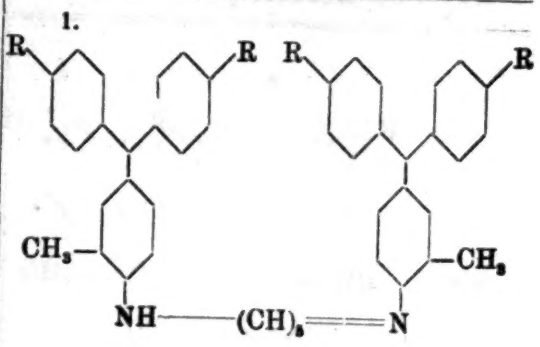
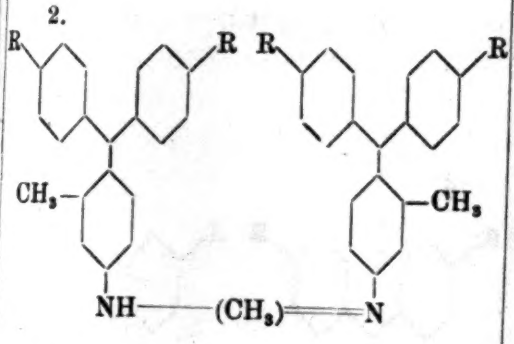
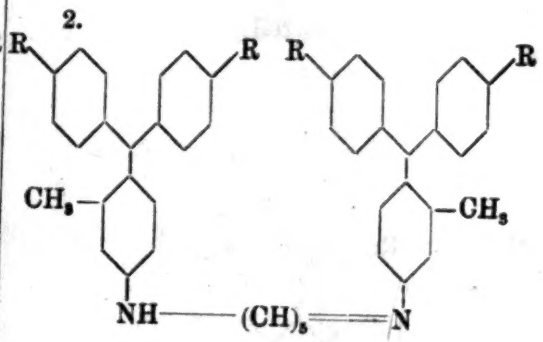
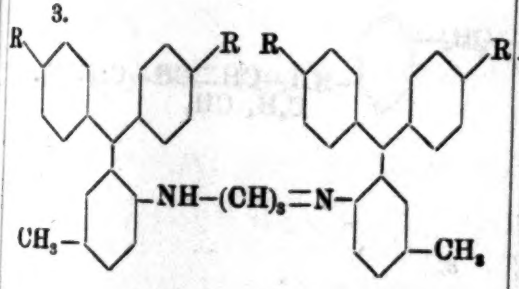
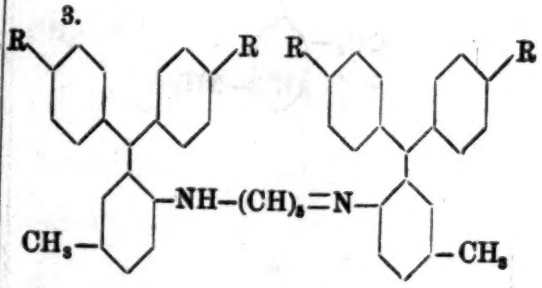
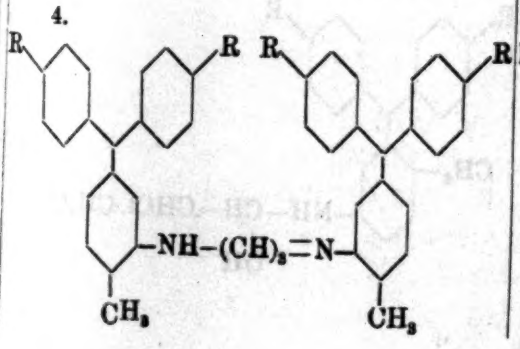
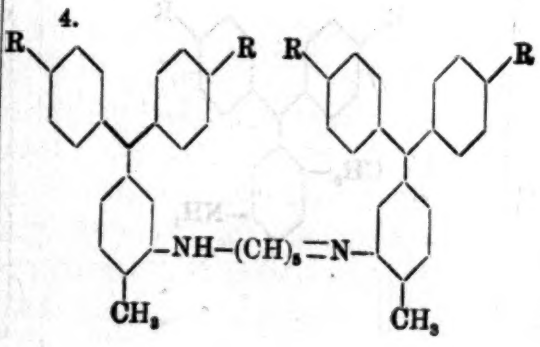
I.

B	C
Dirosanilidine des β-Oxyacroleins	Dirosanilidine des Glutaconaldehyds
1. 	1. 
2. 	2. 
3. 	3. 

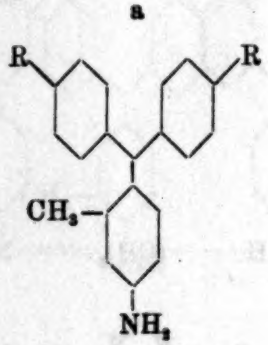
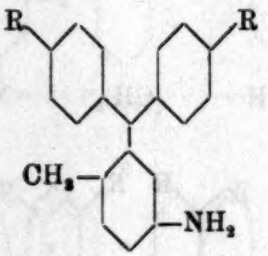
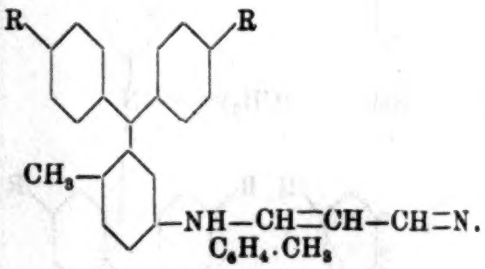
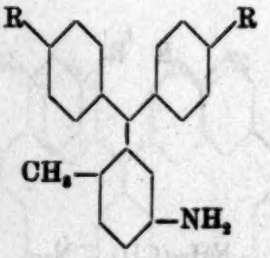
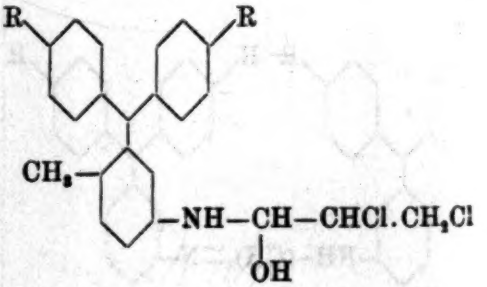
Tabelle

	A
Grundkörper	Rosdianilidine des β-Oxyacroleins
a 	
b 	
c 	
d 	

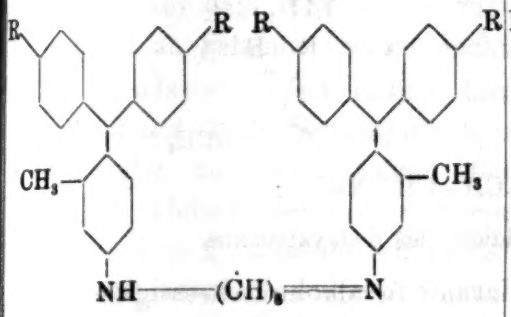
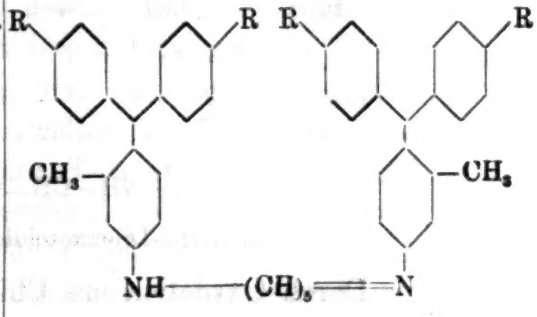
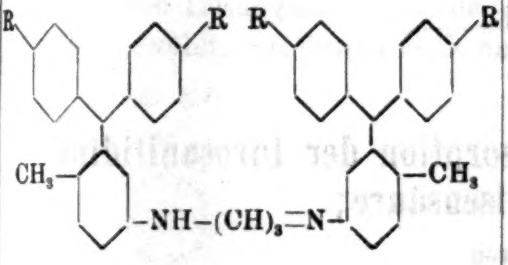
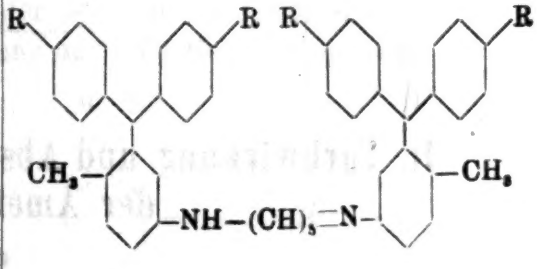
II.

B	C
Dirosanilidine des β Oxyacroleins	Dirosanilidine des Glutaconaldehyds
1. 	1. 
2. 	2. 
3. 	3. 
4. 	4. 

Tabelle

Grundkörper	A Rosdianilidine des β-Oxyacroleins
a 	
b 	2. 
c 	3. 

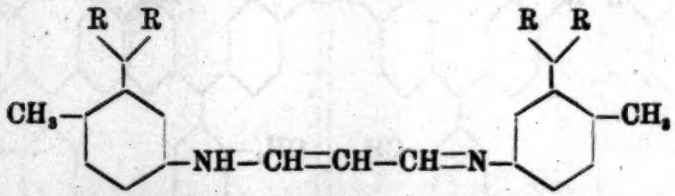
III.

B	C
Dirosanilidine des β-Oxyacroleins	Dirosanilidine des Glutaconaldehyds
1. 	1. 
2. 	3. 

nicht wie das von Reitzenstein und Schwerdt mittels Propargylacetal bereitete Additionsprodukt ein Molekül Wasser, sondern ist wasserfrei.

0,1293 g gaben bei 26° und 751 mm Druck 12,9 ccm N.
0,1360 g gaben 0,4041 g CO_2 und 0,0954 g H_2O.

	Ber. auf $C_{51}H_{58}N_6$:	Gef.:
N	11,13	10,96 %
C	81,19	81,09 „
H	7,69	7,77 „ .



6-Methyl-3-Dileukotoluididin des β-Oxyacroloins.

Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung entsteht eine gelbgrüne Farblösung, deren Absorptionsmaximum mit dem aus Propargylacetal bereiteten Produkt übereinstimmt. (Kurv.-Tab. III, 9; IV, 9).

II. Farbwirkung und Absorption der Dirosanilidine der Ameisensäure;

von

Fritz Reitzenstein und **Gottlieb Bönitsch.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

Um einen Einblick zu gewinnen, ob der farbändernde Einfluß der Trimethingruppe auf zwei mit ihr verbundene Triphenylmethanreste hauptsächlich durch das Chromophor C=C hervorgerufen wird, oder ob auch die mit der Chromophorgruppe C=C verbundene Azomethingruppe eine größere Bedeutung besitzt, galt es auch, die Farbwirkung zu untersuchen, die eine Methingruppe allein auf zwei mit ihr in Verbindung stehende Rosanilinmoleküle ausübt.

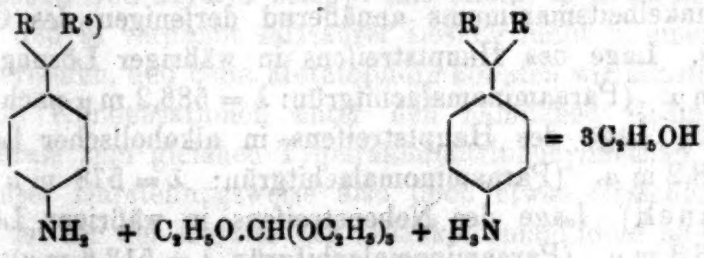
Bei der Darstellung der Dirosanilidine der Ameisensäure

wurde auf eine zuerst von Wichelhaus[1]) angegebene Reaktion zurückgegriffen, der durch Einwirkung von Anilin auf Orthoameisensäureester das Diphenylmethanamidin[2]) erhielt:

$$C_6H_5NH_2 + C_2H_5O.CH(OC_2H_5)_2 + H_2N.C_6H_5 = 3\,C_2H_5OH + C_6H_5NH{-}CH{=}N.C_6H_5.$$

Versuche, durch einfaches Lösen des Tetramethylparaleukanilins in Orthoameisensäureester[3]) und Erhitzen des Gemenges auf dem Wasserbade zum gewünschten Kondensationsprodukt zu gelangen, waren nicht von Erfolg begleitet.

Claisen[4]) weist darauf hin, daß für eine quantitative Gewinnung des Diphenylmethanamidins aus Orthoameisensäureester und Anilin eine höhere Temperatur und gleichzeitiges Abdestillieren des entstehenden Alkohols wichtig ist. — Da aber p-Aminoleukomalachitgrün durch einfaches Erhitzen mit der vorgeschriebenen Menge Orthoameisensäureester nur ein harziges und schmieriges Produkt geliefert hatte, war ein neutrales Lösungs- und Verteilungsmittel zu finden, das einerseits die Verharzung möglichst verhindert, andererseits aber auch die Erhitzung auf höhere Temperatur gestattet. Als geeignetes Lösungsmittel wurde der bei 169° siedende Amyläther gewählt, mit dessen Hilfe dann auch die Reaktion gelang.

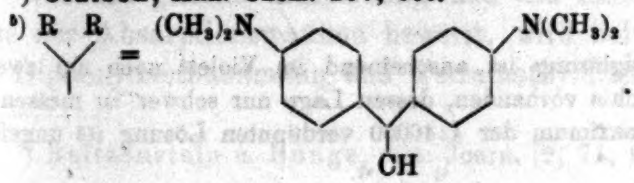


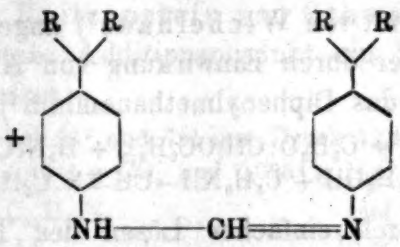
[1]) Wichelhaus, Ber. 2, 116.

[2]) Diphenylmethanamidin ist nicht gefärbt.

[3]) Die Lösung des Tetramethylparaleukanilins in Orthoameisensäureester zeigt starke grüne Fluorescenz. Wie aus der Prüfung des Schmelzpunktes hervorgeht, krystallisiert aus der Orthoameisensäureesterlösung größtenteilt unverändertes Paraleukanilin aus.

[4]) Claisen, Ann. Chem. 287, 366.

[5]) 



4 Dileukoformanilidin.

Die mit Chloranil in Eisessig oxydierte Lösung dieses Dileukoformanilidins ist dunkelblau gefärbt; auch auf tannierter Baumwolle entsteht eine dunkelblaue Färbung ohne jegliche violette Nüance, wie sie dem Grundkörper eigen ist. Nimmt man jedoch die Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung vor, so tritt eine Zersetzung des ursprünglichen Farbstoffes ein. Die auf der Faser erzeugte Färbung ist dann blauviolett, ähnlich der Färbung, die der oxydierte Grundkörper erzeugt.

Einen Beweis, daß sich Paraaminomalachitgrün durch diese Zersetzung bildet, liefert die spektroskopische Untersuchung.

Außer der Form des Absorptionsbandes (links: Hauptstreifen und rechts: Nebenstreifen) entspricht auch die Lage des Dunkelheitsmaximums annähernd derjenigen des Grundkörpers. Lage des Hauptstreifens in wäßriger Lösung: $\lambda =$ 586,2 m μ. (Paraaminomalachitgrün: $\lambda = 586{,}2$ m μ nach Formánek[1]) Lage des Hauptstreifens in alkoholischer Lösung: $\lambda = 578{,}2$ m μ. (Paraaminomalachitgrün: $\lambda = 578$ m μ nach Formánek.) Lage des Nebenstreifens in wäßriger Lösung: $\lambda = 513{,}3$ m μ. (Paraaminomalachitgrün $\lambda = 513{,}6$ m μ); Lage des Nebenstreifens in alkoholischer Lösung: $\lambda = 529{,}7$ m μ; (Paraaminomalachitgrün: $\lambda = 529{,}4$ m μ).

Auch die Form des Absorptionsstreifens des in Eisessiglösung oxydierten 4-Dileukoformanilidins in wäßriger und alkoholischer Lösung besteht aus einem Haupt- und Nebenstreifen.[1]) Der linksliegende Hauptstreifen und der rechtsliegende Neben-

[1]) In Eisessiglösung ist anscheinend im Violett noch ein zweiter Nebenstreifen rechts vorhanden, dessen Lage nur schwer zu messen ist. Das Absorptionsmaximum der 1:40000 verdünnten Lösung its ungefähr 454 m μ.

streifen sind jedoch im Vergleich mit den Absorptionsstreifen des Grundkörpers bedeutend nach links verschoben. (Kurv.-Tab. VII, 1; VIII, 1).

Die Ursache dieser durch die Methingruppe hervorgerufenen Farbänderung können wir wohl hauptsächlich in der gleichzeitigen Verschmelzung derselben zur Azomethingruppe erblicken, die hier zwischen zwei Rosanilinmolekülen zur Wirkung gelangt, während sie in Gesellschaft mit zwei Benzolkernen (bzw. Amidobenzol-) keinen Einfluß zeigt.

Im gleichen Sinne wie in Amylätherlösung verläuft auch die Kondensation von Paraaminoleukomalachitgrün und Orthoameisensäureester in Eisessig. Allerdings konnten die solcher Art erhaltenen Verbindungen bis jetzt nicht analysiert werden; der spektroskopische Befund jedoch erweist sie als identisch mit dem 4-Dileukoformanilidin.

Eine Synthese dieser Dileukoformanilidine konnte ferner auch derart ausgeführt werden, daß man von den Diphenyl-(bzw. Ditolyl)methanamidinen ausgeht und diese in salzsaurer oder konzentriert schwefelsaurer Lösung mit zwei Molekülen Tetramethyldiamidobenzhydrol in Reaktion bringt. Reitzenstein und Runge[1]) haben indes früher gezeigt, daß die Kondensationen von Hydrol beispw. mit Anilin in konz. schwefelsaurer und in verdünnt salzsaurer Lösung nicht in einer Richtung verlaufen, und beim Metatoluidin konnten wir konstatieren, daß die Kondensationen unter den nämlichen Bedingungen beide Male zum gleichen Triparaaminotriphenylmethan führen. Da dieser Darstellungsweise also doch etwas Unsicheres anhaftet, ist ihr der Aufbau der Dileukoformanilidine aus Leukanilinen und Orthoameisensäureester vorzuziehen. Trotzdem wollten wir nicht unterlassen, eine Probe auf die Verwertbarkeit der Kondensation von Diphenylmethanamidin und Hydrol in verdünnter Salzsäure und konz. Schwefelsäure zu machen, zumal uns das auf andere Weise dargestellte Paradileukanilidin der Ameisensäure zum Vergleich zu Gebot stand.

Wie die gleiche Ausfärbung und die annähernd gleiche Lage der Absorptionsmaxima beweist, wird bei Kondensation von Diphenylmethanamidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol

[1]) Reitzenstein u. Runge, dies. Journ. [2] 71, 93.

in konz. Schwefelsäure das Paradileukanilidin der Ameisensäure gebildet; kocht man das Produkt mit Chloranil und Alkohol, so werden nach entsprechender Verdünnnng die dem Tetramethylpararosanilin eigentümlichen Absorptionsstreifen im Spektroskop sichtbar.

Bei der Kondensation von Diphenylmethanamidin und Michlers Hydrol in verdünnter Salzsäure zersetzt das längere Erwärmen mit Salzsäure die in der Lösung vorhandenen Amidine, so daß auch die in Eisessiglösung vorgenommene Oxydation des Kondensationsproduktes bereits die Absorptionsstreifen des Grundkörpers gibt. — In analoger Weise wirkt Salzsäure zersetzend bei der Kondensation von Orthoditolylmethanamidin, Metaditolylmethanamidin und Michlers Hydrol.

Ob bei den Kondensationen von Paraditolylmethanamidin und Michlers Hydrol in Salzsäure und Ortho-, Meta- und Paraditolylmethanamidin und Hydrol in konz. Schwefelsäure die zu erwartenden Verbindungen entstehen, könnte erst entschieden werden, wenn die entsprechenden Produkte aus den Leukanilinen und Orthoameisensäureester dargestellt sind. Zunächst mußten wir uns auf ein Beispiel beschränken, um die Realisierbarkeit der Reaktion darzutun. Bei der Kondensation von Orthoditolylmethanamidin und Michlers Hydrol in konz. Schwefelsäure scheint nicht, wie nach Analogie der Reaktion zwischen Orthotoluidin und Michlers Hydrol in konz. Schwefelsäure zu erwarten wäre, das Metaprodukt, sondern die Paraverbindung zu entstehen. Die mit Chloranil oxydierte alkoholische Lösung der Leukobase läßt im Spektroskop die für Metamethylparaaminomalachitgrün charakteristischen Absorptionsstreifen erkennen.

Ausgiebigere Schlußfolgerungen lassen sich bezüglich der eine Methingruppe enthaltenden Verbindungen (Dileukoformanilidine) in ihren Beziehungen zu den entsprechenden Tri- und Pentamethinkörpern erst geben, wenn die den letzteren korrespondierenden Monomethinverbindungen alle dargestellt sind.

Experimenteller Teil.

Orthoditolylmethanamidin.

Diesen Körper, den v. Walther[1]) durch Erwärmen des Orthoameisensäureesters mit Orthotoluidin auf dem Wasserbade erhalten hatte, bereiteten wir nach der von Claisen für die Darstellung von Diphenylmethanamidin angegebenen Methode, indem wir das Gemisch von Orthotoluidin und Ameisensäureester nach Abdestillieren des entstehenden Alkohols auf 190° erhitzten. Die bräunliche Flüssigkeit bildete nach dem Erkalten eine gelblich gefärbte Krystallmasse. Mehrmals mit Ligroin verrieben und filtriert, wurde sie völlig weiß und zeigte getrocknet den für Orthoditolylmethanamidin charakteristischen Smp. 149°. Aus 17 g Orthotoluidin erhielten wir 18 g Orthoditolylmethanamidin.

Metaditolylmethanamidin.

St. Niementowski[2]) hat diesen Körper durch Erhitzen von Formmetatoluid erhalten. Wir stellten ihn wiederum nach der Claisenschen Vorschrift dar, indem wir 17 g Metatoluidin mit 18,2 g Orthoameisensäureester versetzten und auf 180° erhitzten. Das zu einem gelben Krystallkuchen erstarrte Amidin nahm nach dem Behandeln mit wenig Ligroin eine rein weiße Farbe an. Aus heißem Ligroin umkrystallisiert, wurde die Verbindung in langen glänzenden Nadeln erhalten, die sich zu einer filzigen Masse zusammenballen. (Rohausbente 14 g). F. P. 125°. Niementowski gibt den F. P. 123° an. Unser Produkt dürfte das reinere sein, das geht auch aus unseren Analysenzahlen hervor, die besser stimmen als die von Niementowski.

0,1974 g gaben bei 25° und 750 mm Druck 22,7 ccm N.
0,1463 g gaben 0,4306 g CO_2 und 0,0945 g H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2$:	Gef.:
N	12,50	12,65 %
C	80,35	80,27 „
H	7,14	7,23 „ .

[1]) v. Walther, dies. Journ. [2] 53, 473.
[2]) St. Niementowski, Ber. 20, 1893.

Paraditolylmethanamidin

wurde von v. Walther durch Kondensation von Orthoameisensäureester und Paratoluidin bei Wasserbadtemperatur erhalten. Zur Erzielung einer besseren Ausbeute stellten wir es durch Erhitzen der reagierenden Stoffe auf 180° dar. Die Ausbeute aus 7 g Paratoluidin betrug ca. 8 g Paraditolymethanamidin. F. P. 141°.

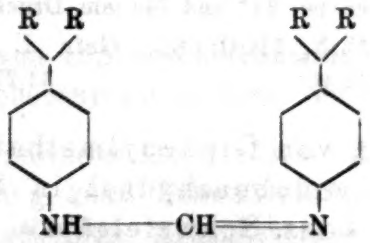
Darstellung des Tetramethyldiparaaminoparadileukanilidins der Ameisensäure mittels Orthoameisensäureester.

1. Kondensation in Amylätherlösung.

In einem Rundkolben von 100 ccm, an den sich ein längerer Linnemannscher Kugelaufsatz anschloß, wurden 5 g Paraleukanilin mit 30 ccm Amyläther (Kp. 169°) gemischt und mit 1,3 g Orthoameisensäureester versetzt. In diesem Gemisch befand sich ein Thermometer; ein anderes war oben an dem Fraktionsaufsatz angebracht. Durch langsames Erhitzen mit einer kleinen Flamme wurde die Reaktion eingeleitet. Das nicht gelöst gewesene Paraleukanilin ging vollständig in Lösung. Aus der lebhaft siedenden Flüssigkeit entwickelten sich Dämpfe, die die Temperatur des oberen Thermometers auf 80° steigerten. Da der Quecksilberfaden längere Zeit (ca. 20 Minuten) bei dieser Temperatur stehen blieb, konnte man annehmen, daß sich die Reaktion in dem erwarteten Sinne unter Alkoholentwicklung vollzieht. Nachdem der größte Teil des Alkohols abdestilliert war, wurde die Lösung stärker erhitzt, bis das in die Flüssigkeit tauchende Thermometer die Temperatur 176° erreicht hatte. Die noch heiße Flüssigkeit wurde sofort in eine Porzellanschale gegossen. Es schied sich zunächst ein gelblich gefärbtes, etwas harziges Produkt in Flocken ab. Aus dem Filtrat ließ Zugabe von Ligroin nach ca. dreitägigem Stehen einen rein weißen Niederschlag entstehen. Mit Ligroin und Äther mehrmals ausgewaschen und getrocknet, stellt er einen äußerst leichten, beim Reiben stark elektrisch werdenden und am Glas haftenden Körper dar. Ausbeute 0,18 g. F. P. 199°—200°.

0,1581 g gaben bei 22° und 752 mm Druck 16,8 ccm N.
0,0844 g gaben 0,2497 g CO_2 und 0,0573 g H_2O.

	Ber. für $C_{47}H_{52}N_6$:	Gef.:
N	12,00	11,96 %
C	80,56	80,68 „
H	7,42	7,54 „ .



4-Dileukoformanilidin.

Die Farblösung der mit Chloranil in Eisessig oxydierten Leukobase färbt tannierte Baumwolle dunkelblau. Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung bildet sich ein die tannierte Baumwolle blauviolett färbendes Produkt.

Das beim Erkalten der Amylätherlösung erhaltene, etwas harzige Produkt wurde mit größeren Mengen Ligroin verrieben. Da es durch diese Behandlung kein reines Aussehen gewann, wurde es in verdünnter Essigsäure gelöst, mit Tierkohle aufgekocht und durch Natriumcarbonat ausgefällt. (F. P. 70°). Die spektralanalytische Untersuchung erweist es als identisch mit dem durch Ligroin ausgefällten Niederschlag.

2. Kondensation in Essigsäurelösung.

2 g Tetramethyldiaminoparaleukanilin wurden in möglichst wenig 30prozent. Essigsäure[1]) gelöst und nach Zusatz von 0,5 g Orthoameisensäureester[2]) kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der durch Sodalösung ausfallende Niederschlag hatte denselben Schmelzpunkt (70°) wie der Körper, der aus der Kondensation in Amyläther durch Lösen in Essigsäure und Ausfällen mit Natriumcarbonat erhalten wurde. Auch das spektroskopische Verhalten ist das gleiche; es liegt daher wohl gleichfalls das Paradileukanilidin der Ameisensäure vor. Der mit Natriumcarbonat ausgefällte Niederschlag wurde mit

[1]) Statt der verdünnten Essigsäure läßt sich auch Eisessig anwenden.

[2]) Die infolge geringer Oxydation zunächst violett gefärbte Flüssigkeit nahm nach Zugabe des Orthoameisensäureesters eine reinblaue Farbe an.

Ammoniak verrieben, filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Der Schmelzpunkt blieb unverändert. Der Analyse nach dürfte ein Hydrat des Paraleukanilidins der Ameisensäure vorliegen.

I. 0,1183 g gaben bei 26° und 749 mm Druck 12,2 ccm N.
II. 0,0844 g gaben bei 23° und 749 mm Druck 8,5 ccm N.

	Ber. auf $C_{47}H_{52}N_6.2H_2O$: (?)	Gef.: I.	II.
N	11,41	11,27	11,20 %.

Kondensation von Diphenylmethanamidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salzsäure und konz. Schwefelsäure.

1. Kondensation von Diphenylamidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in verdünnter Salzsäure.

5 g Diphenylmethanamidin und 12,3 g Michlers Hydrol wurden in verd. salzsaurer Lösung (8 g HCl, 36,6 proz.) auf dem Wasserbade in einem Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr ca. 20 Stunden lang erwärmt, bis in einer Probe kein Hydrol mehr nachgewiesen werden konnte. Das erhaltene Kondensationsprodukt wurde mit Wasser und Eisstücken vermischt, mit Ammoniak versetzt und dann zur Entfernung von überschüssigem Ammoniak mehrmals mit Wasser dekantiert. Nach dem Filtrieren wurde auf Ton über konz. Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Es entstand ein grünlich aussehendes, an der Luft oberflächlich blau anlaufendes Pulver, das in Schwefelkohlenstoff, Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Äther, Aceton, Benzol, Toluol leichtlöslich, in Ligroin und Wasser unlöslich ist. Alkoholische wie ätherische Lösungen sind infolge von Oxydation blau gefärbt; aus heißem absol. Alkohol fällt der Körper harzig aus. Zur Reinigung wurde die Leukobase in Benzol gelöst und partiell mit Ligroin ausgefällt. Sie färbt sich dunkel bei etwa 45° und schmilzt bei 50°. Ausbeute 1,5 g. Die Stickstoffanalyse stimmt nicht auf die erwartete Verbindung. Bei der Oxydation in Eisessig und in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil lieferte die Leukobase einen Farbstoff, der tannierte Baumwolle mit gleicher Nüance wie Tetramethyldiaminopararosanilin blauviolett färbt. Die spektroskopische Untersuchung ergibt, daß auch die in Eisessig oxydierte Lösung ein dem Tetramethylpararosanilin

in Bezug auf Form und Lage ähnliches Absorptionsspektrum zeigt.

Lage des Hauptstreifens in wäßriger Lösung $\lambda = 586{,}7\ m\mu$;
Lage des Nebenstreifens in wäßriger Lösung $\lambda = 511{,}6\ m\mu$.
[Kurv.-Tab. I, 3].

2. Kondensation von Diphenylmethanamidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in konz. Schwefelsäure.

12,3 g feingepulvertes Michlersches Hydrol wurden unter Umrühren in 130 g konz. Schwefelsäure, die sich in einem durch Eiswasser gekühlten Erlenmeyerkolben befand, langsam eingetragen. Auf Zugabe von 5 g Diphenylmethanamidin färbte sich die Flüssigkeit, auf dem Wasserbade erwärmt, rotbraun. Nach etwa 20 Stunden war die Kondensation beendet. Aus der durch viel Wasser verdünnten Lösung wurde die Leukobase durch Ammoniak in blauen, schwer zu filtrierenden Flocken ausgefällt. Der filtrierte Niederschlag wurde zur Entfernung überschüssigen Ammoniaks mehrmals mit viel Wasser in einer Porzellanschale verrieben und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen. Auf Ton gepreßt und im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet, bildet er ein blaues Pulver, das in Methyl-, Äthylalkohol, Essigester, Benzol, Toluol, Pyridin leichtlöslich, in Äther schwerlöslich und in Ligroin unlöslich ist. Um die Leukobase rein weiß zu erhalten, wurde sie in der Kälte in viel Benzol gelöst, mit Tierkohle versetzt und von den ungelösten harzigen Produkten durch Filtrieren befreit. Aus der noch stark blaugefärbten Flüssigkeit, zu der wenig Ligroin gegeben war, schieden sich zunächst dunkelblaue Flocken aus. Durch Zufügen größerer Mengen Ligroin zum Filtrat fiel ein grünlichweißer flockiger Niederschlag, der filtriert, mit Äther gewaschen und getrocknet, immer noch ein etwas grünliches Aussehen besitzt. Er wurde nochmals in Benzol gelöst und partiell mit Ligroin ausgefällt. Diese Operation wurde so lange (drei- bis viermal) ausgeführt, bis die Benzollösung keinen bläulichen Farbton mehr zeigte. Auf diese Weise erhielten wir die Leukobase schließlich in rein weißen Flocken, die sich äußerst leicht bei kürzerem Stehen der Benzollösung wieder

oxydieren. Filtriert man jedoch den Niederschlag sofort ab, so entsteht nach dem Auswaschen mit Äther und Trocknen ein rein weißes, äußerst leichtes, beim Reiben elektrisch werdendes Pulver, das sich bei 160° zersetzt und bei 200° schmilzt. Die Substanz enthielt, wie nachgewiesen wurde, noch Schwefel.

I. 0,1737 g gaben 0,4661 g CO_2 und 0,0978 g H_2O.
II. 0,0846 g gaben 0,2278 g CO_2 und 0,0664 g H_2O.
0,0775 g gaben bei 22° und 760 mm Druck 7,3 ccm N.

	Ber. für $(C_{47}H_{52}N_6).H_2SO_4$:	Gef.: I.	II.
C	70,67	73,17	73,28 %
H	6,76	6,28	8,2 „
N	10,52	10,67	— „ .

Die größeren Differenzen der Kohlenwasserstoffbestimmungen erklären sich damit, daß die Verbrennung mit Kupferoxyd und nicht mit Bleichromat ausgeführt wurde. Wir hielten die Substanz anfänglich für die freie Leukobase. Erst als die gefundenen Zahlen so wenig mit den für das Dileukanilidin der Ameisensäure berechneten übereinstimmten, vermuteten wir, wie es tatsächlich der Fall war, daß das schwefelsaure Salz vorlag. Leider hatten wir nicht mehr genügend Substanz, um noch eine Bestimmung auszuführen. Nach dem Ergebnis der spektroskopischen Untersuchungen dürfen wir die Verbindung als das bereits dargestellte Paradileukanilidin der Ameisensäure ansprechen.

Lage des Hauptstreifens in wäßriger Lösung $\lambda = 615{,}4$ m μ;
Lage des Nebenstreifens in wäßriger Lösung $\lambda = 580{,}7$ m μ;
Lage des Hauptstreifens in alkohol. Lösung $\lambda = 617{,}5$ m μ;
Lage des Nebenstreifens in alkohol. Lösung $\lambda = 575{,}7$ m μ.
[Kurv.-Tab. (VII, 1) (VIII, 1.)]

Kondensation von Ortho-, Meta- und Paraditolylmethanamidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salzsäure.

1. Kondensation von Orthoditolylmethanamidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salzsäure.

12,3 g Michlers Hydrol wurden in salzsäurehaltigem (5 g HCl 36,6 prozent.) Wasser (50 ccm) gelöst und mit 5 g Orthoditolylmethanamidin durch 24 stündiges Erhitzen auf dem

Wasserbade kondensiert. Aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit fiel durch Ammoniak ein flockiger, weißer, oberflächlich etwas oxydierter Niederschlag aus, der sich aus absol. Alkohol umkrystallisieren ließ. Das umkrystallisierte Produkt ist ein weißes Pulver, das sich bei 140° zersetzt.

0,1049 g gaben bei 21° und 752 mm Druck 10,8 ccm N.

	Ber. für $C_{24}H_{29}N_3$:	Gef.:
N	11,70	11,59 %.

Die Oxydation des Leukokörpers mit Chloranil in Eisessig führte zu einem blauvioletten Farbstoff, der nach der Ausfärbung und dem spektroskopischen Befund zweifellos Methylparaaminomalachitgrün ist.

Lage des Hauptstreifens in wäßriger Lösung $\lambda = 586{,}1$ mμ;
Lage des Nebenstreifens in wäßriger Lösung $\lambda = 512{,}8$ mμ.
[Kurv.-Tab. (I, 4)].

2. Kondensation von Metaditolylmethanamidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salzsäure.

Die Ausführung des Versuches gleicht der des vorangehenden Beispiels. Der durch Ammoniak ausfallende, blauflockige Niederschlag wurde nach mehrmaligem Dekantieren filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet, lieferte er ein blaues, stark oxydiertes Pulver. Rohausbeute 6 g (aus 5 g Hydrol und 2,02 g Metaditolylmethanamidin). Zur Reinigung wurde es mit Tierkohle in Eisessiglösung ausgekocht, mit Natriumacetat ausgefällt und über Natronkalk getrocknet.

0,1070 g lieferten bei 22° und 750 mm Druck 10,7 ccm N.

	Ber. für $C_{24}H_{29}N_3$:	Gef.:
N	11,70	11,18 %.

Auch hier konnte durch die Ausfärbung und spektroskopische Untersuchung der mit Chloranil in Eisessig oxydierten Leukobase die Identität mit Orthomethylparaaminomalachitgrün dargetan werden.

Lage des Absorptionsstreifens in wäßriger Lösung $\lambda = 601{,}0$ mμ.
[Kurv.-Tab. (I, 5)].

3. Kondensation von Paraditolylmethanamidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salzsäure.

2,02 g Paraditolylmethanamidin wurden in wäßrig-salzsaurer Lösung mit 5 g Michlers Hydrol 24 Stunden lang

auf dem Wasserbade erhitzt. Die auf 500 ccm mit Wasser verdünnte Lösung wurde mit Ammoniak versetzt. Es entstand ein weißer, flockiger Niederschlag, der nach mehrmaligem Dekantieren filtriert und mit Wasser gewaschen, in Essigsäure gelöst und mit Natriumacetat gefällt wurde. Rohausbeute 5 g.

0,1442 g lieferten bei 22° und 748 mm Druck 14,7 ccm N.

	Ber. für $C_{24}H_{29}N_3$:	Gef.:
N	11,70	11,36 %.

Durch Oxydation mit Chloranil in Eisessig entsteht eine blaue Farblösung, die tannierte Baumwolle blauviolett anfärbt.

Kondensation von Ortho-, Meta- und Paraditolylmethanamidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in konz. Schwefelsäure.

1. Kondensation von Orthoditolylmethanamidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in konz. Schwefelsäure.

3 g Orthoditolylmethanamidin, 5 g Michlers Hydrol, 500 ccm konz. Schwefelsäure wurden ca. 2 Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der teigigen, rötlichbraunen Flüssigkeit, die in 500 ccm Wasser eingegossen wurde, ließ sich die Leukobase durch Versetzen mit Ammoniak in bläulichen, etwas schmierigen Flocken abscheiden. Nach dem Abpressen des Niederschlags auf Ton, wurde er in einer Porzellanschale nochmals mit Ammoniak verrieben, filtriert, mit Ammoniak bis zur Entfernung der Schwefelsäure gewaschen. Zur Beseitigung des im Überschuß angewandten Ditolylmethanamidins wurde die getrocknete Substanz noch einige Male mit Ligroin und Äther behandelt, zuletzt in Essigsäure gelöst, mit Tierkohle gekocht und mit Ammoniak ausgefällt. Ausbeute 3 g.

0,0922 g gaben bei 24° und 750 mm Druck 9,4 ccm N.

	Ber. für $C_{40}H_{50}N_6$:	Gef.:
N	11,54	11,25 %.

Durch Oxydation mit Chloranil in Eisessig entsteht ein blauer Farbstoff. Oxydiert man die Leukobase mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung, so treten die für das Metamethylparaaminomalachitgrün charakteristischen Absorptionsstreifen auf.

Lage des Hauptstreifens in wäßriger Lösung $\lambda = 586{,}3$ m μ;
Lage des Nebenstreifens in wäßriger Lösung $\lambda = 512{,}8$ m μ.
[Kurv.-Tab. (I, 4)].

2. Kondensation von Metaditolylmethanamidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in konz. Schwefelsäure.

5 g Hydrol wurden in 50 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und nach Zugabe der entsprechenden Menge Metaditolylmethanamidin auf dem Wasserbade ca. 2 Tage lang erwärmt. Die erkaltete Lösung wurde in 700 ccm Wasser eingegossen und mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Der schwer filtrierbare Niederschlag wurde mehrmals mit Wasser ausgewaschen und auf Ton im Vakuum getrocknet, alsdann wieder in warmer Salzsäure gelöst, mit Tierkohle aufgekocht und von neuem mit Ammoniak gefällt. — Die Stickstoffbestimmung entsprach nicht dem Werte für die erwartete Verbindung.

Der durch Oxydation mit Chloranil in Eisessig erhaltene Farbstoff färbt tannierte Baumwolle blau.

Kondensation von Paraditolylmethanamidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in konz. Schwefelsäure.

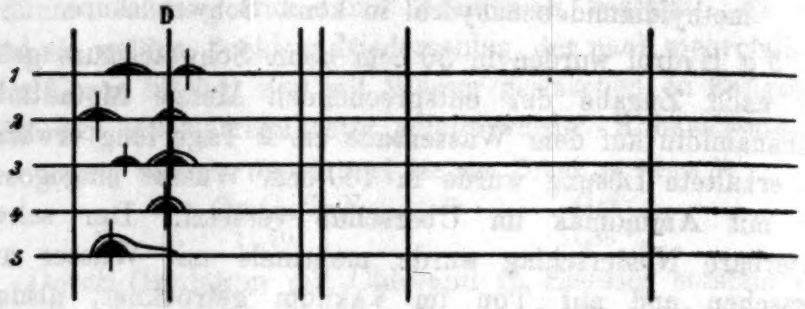
In kleinen Partien wurden 5 g Michlers Hydrol unter Eiskühlung in 50 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen und hierauf mit 2,02 g Paraditolylmethanamidin versetzt. Nach ca. 24stündiger Kondensation bei Wasserbadtemperatur wurde aus der mit 700 ccm Wasser verdünnten rotbraunen Lösung die Leukobase durch Zugabe von Ammoniak in grünen, stark oxydierten Flocken ausgeschieden. Um etwa an die Leukobase noch gebundene Schwefelsäure vollständig zu entfernen, wurde der Niederschlag einige Male in einer Porzellanschale mit Ammoniak verrieben. Das nach dem Trocknen erhaltene, sehr stark oxydierte grüne Pulver wurde aus absolutem über Calciumoxyd getrockneten Alkohol umkrystallisiert. Die Leukobase, die in stark oxydiertem Zustand ausfiel, konnte durch Versetzen der Alkohollösung mit Natriumacetat als ein rein weißes Pulver erhalten werden. Ausbeute 3 g.

0,1298 g gaben bei 20° und 754 mm Druck 13,1 ccm N.

	Ber. für $C_{49}H_{56}N_6$:	Gef.:
N	11,54	11,39 %.

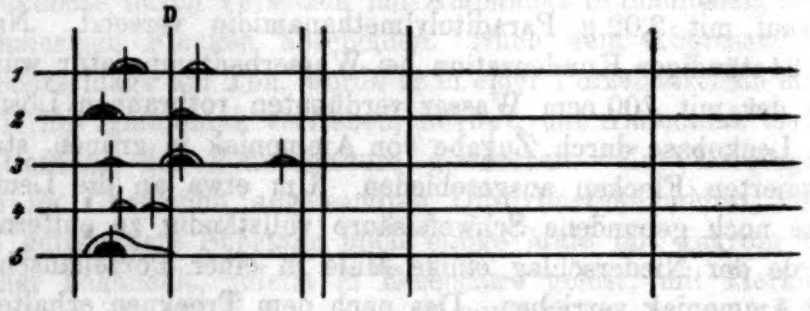
Durch Oxydation mit Chloranil in Eisessig entsteht ein blaugrüner Farbstoff.

Kurventabelle VII. (Wäßrige Lösung).



1. 4-Dileukoformanilidin	Hauptstreifen r.	$\lambda = 615{,}4\ m\mu$
	Nebenstreifen l.	$\lambda = 580{,}7\ m\mu$
2. Kdpr. von Paraditolylmethanamidin und Michlers Hydrol in Salzsäure	Hauptstreifen r.	$\lambda = 638{,}8\ m\mu$
	Nebenstreifen l.	$\lambda = 588{,}0\ m\mu$
3. Kdpr. von Orthoditolylmethanamidin u. Michlers Hydrol in konz. Schwefelsäure	Nebenstreifen l.	$\lambda = 616{,}9\ m\mu$
	Hauptstreifen r.	$\lambda = 587{,}0\ m\mu$
4. Kdpr. von Metaditolylmethanamidin u. Michlers Hydrol in konz. Schwefelsäure		$\lambda = 590{,}5\ m\mu$
5. Kdpr. von Paraditolylmethanamidin u. Michlers Hydrol in konz. Schwefelsäure		$\lambda = 626{,}6\ m\mu$

Kurventabelle VIII. (Alkoholische Lösung).



1. 4-Dileukoformanilidin	Hauptstreifen	$\lambda = 617{,}2\ m\mu$
	Nebenstreifen	$\lambda = 575{,}2\ m\mu$
2. Kdpr. von Paraditolylmethanamidin u. Michlers Hydrol in Salzsäure . . .	Hauptsreifen	$\lambda = 634{,}6\ m\mu$
	Nebenstreifen	$\lambda = 584{,}0\ m\mu$
3. Kdpr. von Orthoditolylmethanamidin u. Michlers Hydrol in konz. Schwefelsäure	Nebenstreifen l.	$\lambda = 627{,}9\ m\mu$
	Hauptstreifen	$\lambda = 583{,}0\ m\mu$
	Nebenstreifen r.	$\lambda = 534{,}3\ m\mu$
4. Kdpr. von Metaditolylmethanamidin u. Michlers Hydrol in konz. Schwefelsäure	Streifen links	$\lambda = 620{,}4\ m\mu$
	Streifen rechts	$\lambda = 598{,}0\ m\mu$
5. Kdpr. von Paraditolylmethanamidin u. Michlers Hydrol in konz. Schwefelsäure		$\lambda = 627{,}2\ m\mu$

III. Einwirkung von Propargylacetal auf merkurierte Amine;

von

Fritz Reitzenstein und **Gottlieb Bönitsch.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

Während der Einfluß von Amino-, Nitro-, Sulfo-, Hydroxyl-, Halogengruppen und von Kohlenwasserstoffradikalen auf organische Farbstoffe Anlaß zu eingehenden Studien in Wissenschaft und Technik gegeben hat, liegen über Metall enthaltende organische Farbstoffe verhältnismäßig wenig Untersuchungen vor.

Für die Darstellung metallorganischer gefärbter Verbindungen bieten sich uns zwei Möglichkeiten. Nach der einen können wir Farbstoffe mit Metallsalzen in Reaktion bringen und dadurch Substitution von Metallen bewirken.[1])

Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß wir von metallorganischen Verbindungen ausgehen und diese durch Kondensation in Farbstoffe verwandeln. Letzteren Weg haben Reitzenstein und Stamm[2]) eingeschlagen, indem sie p-Aminophenylquecksilberacetat (bzw. Chlorid) mit Dinitrophenylpyridinchlorid verkuppelten.

Dinitrophenylpyridinchlorid wirkt auch auf Atoxyl ein und führt zu einer arsenhaltigen Verbindung des Glutakonaldehyds. Und neuerdings spielt auch das Arsen in einer Reihe von Azo- und Polyazofarbstoffen aus p-Aminophenylarsinsäure eine Rolle.[3])

Im Anschluß an vorangegangene Arbeiten stellten wir einige Versuche über die Einwirkung von Propargylacetal auf p-Aminophenylquecksilberacetat (bzw. Chlorid) an.

Entsprechend der von Claisen gefundenen Reaktion der

---

[1]) H. Pauly und V. Traumann, Verfahren zur Darstellung von Salzen merkurierter Fluoresceine. D. R. P. 201903. Frdl. 9, 1071.

[2]) Reitzenstein und Stamm, dies. Journ. 81, 154.

[3]) D. R. P. 212018, Frdl. 9, 1051; D. R. P. 212304, Frdl. 9, 1052; D. R. P. 222063, Frdl. 9, 1054 usw.

Bildung des Dianilidins des β-Oxyacroleins aus salzsaurem Anilin und Propargylacetal konnte der Vorgang für das p-Aminophenylquecksilberacetat in folgender Weise verlaufen:

$$CH_3.COOHg.C_6H_4.NH_2 + HC{\equiv}C{-}CH(OC_2H_5)_2 + H_2N.C_6H_4.HgOOC.CH_3 = CH_3.COOHg.C_6H_4.NH{-}CH{=}CH{-}CH{=}N.C_6H_4.HgOOC.CH_3 + 2\,C_2H_5OH.$$

Da in diesen Verbindungen die Gruppe ($HgOOC.CH_3$ (bzw. HgCl) zweimal zur Wirkung auf die in der Trimethinkette enthaltenen oder mit ihr verbundenen Chromophore kommen, durfte man erwarten, daß Unterschiede zwischen diesen Verbindungen und den Dianilidinen des β-Oxyacroleins (als Grundkörper) deutlich hervortreten würden.

Leider lieferten die in salzsaurer alkoholischer, in essigsaurer wäßriger und in Dimethylanilinlösung ausgeführten Kondensationen nur negative Resultate.

Für das Produkt, das in salzsaurer alkoholischer Lösung durch Einwirkung von Propargylacetal entstand, ließ sich keine Konstitutionsformel aufstellen. Die aus essigsaurer wäßriger und Dimethylanilinlösung sich ausscheidenden Körper beweisen durch ihre schwach gelbliche Farbe, durch ihren Zersetzungspunkt und durch ihre Stickstoffanalyse, daß der vorigen Verbindung ähnliche oder gleiche Produkte vorliegen.

Auch der aus dem Dimrothschen p-Aminophenylquecksilberchlorid in benzolischer Lösung mit Propargylacetal erzeugte Niederschlag besaß nicht die erwartete Zusammensetzung.

Durch Aufschlämmung des p-Aminophenylquecksilberchlorids in Wasser und Zugabe von Propargylacetal konnte zwar eine anscheinend einheitliche orangegelb gefärbte Verbindung erhalten werden; die Analyse dieser äußerst schwer löslichen Substanz ergab jedoch keine dem Dianilidin

$$Cl{-}Hg.C_6H_4NH{-}CH{=}CH{-}CH{=}N.C_6H_4.HgCl$$

entsprechende Zahlen. — Aus der Lösung von p-Aminophenylquecksilberchlorid in Äthoxyacroleinacetal ließ sich eine orangegelb gefärbte Verbindung isolieren, der mit größter Wahrscheinlichkeit die Formel

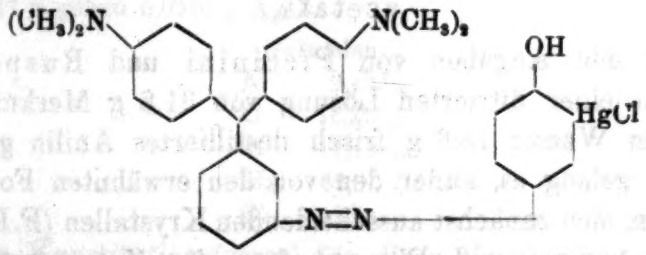
$$Cl.Hg{-}C_6H_4NH{-}CH{=}CH{-}CH(OC_2H_5)_2$$

zukommt. Hier wirkt die Aminoverbindung also nur einseitig auf das Äthoxyacroleinacetal ein.

Zur Synthese interessanter metallorganischer Verbindungen konnte eventuell auch das von Claisen dargestellte Silbersalz des Propargylacetals, $AgC{\equiv}C{-}CH(OC_2H_5)_2$, dienen. Die Farbe der Lösung des Silbersalzes in Anilin ist rotbraun und zeigt grünliche Fluorescenz. Ein ähnliches Verhalten bemerkt man an einer Lösung des Additionsproduktes von einem Molekül Anilin mit einem Molekül Propargylaldehyd, zu der man ammoniakalische Silberlösung gefügt hat. Da sich diese Lösungen leicht durch Licht, mehr noch durch Erwärmen zersetzen, konnte die vielleicht entstehende Verbindung nicht isoliert werden.

Dimroth hat durch Diazotieren von Anilin und nachheriges Verkuppeln mit Orthooxyphenylquecksilberchlorid eine gelbe merkurierte Diazoverbindung[1]) hergestellt. Da die gelben und auch roten Diazoverbindungen meist einseitige Absorption zeigen und daher weniger geeignet für spektroskopische Untersuchungen sind, machten wir den Versuch, in Triphenylmethanfarbstoffe[2]), die meist ein charakteristisches, leichter zu messendes Absorptionsband besitzen, Quecksilber einzuführen.

Der von Dimroth eingeschlagene Weg war für uns bestimmend; wir diazotierten die Triphenylmethanleukobase, verkuppelten mit Orthooxyphenylquecksilberchlorid und oxydierten sodann. Der zunächst entstandenen Leukobase würde dann die Konstitution:



zukommen.

Für die Leukobase wurde bis jetzt kein passendes Reinigungsmittel gefunden, so daß von einer Analyse abgesehen werden mußte.

---

[1]) O. Dimroth, Habilitationsschrift, Tübingen 1900, S. 46ff.

[2]) Löst man Metaaminoleukomalachitgrün in Alkohol, so entsteht eine blaugrüne Lösung. Auf Zugabe von Merkuriacetat wandelt sich die Farbe in ein reines Grün um. Die Reaktion wurde bisher nicht weiter untersucht.

Bei der Oxydation mit Chloranil in Eisessig oder Alkohol und Essigsäure tritt Zersetzung ein; es bildet sich die quecksilberfreie Verbindung. Im Wiederholungsfalle würde rationeller von der oxydierten Leukobase ausgegangen werden.

Der eine von uns hat früher in Gemeinschaft mit Stamm[1]) durch Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf p-Aminophenylquecksilberacetat in Acetonlösung (in der Kälte) eine rote Verbindung:

$$p.CH_3COOHg.C_6H_4NH(CH)_5N.C_6H_4.HgOOC.CH_3.p$$

erhalten. Wir dehnten diese Reaktion auf das Orthoaminophenylquecksilberacetat aus, das leichter löslich ist als die Paraverbindung und die Hoffnung zuließ, daß das Dianilidin des Glutakonaldehyds dieses Orthoproduktes auf Grund besserer Löslichkeit zu spektroskopischen Vergleichen geeigneter sein würde. Die Reaktion verlief jedoch nicht im gleichen Sinne. Der Analyse nach entstand ein Produkt, das wahrscheinlich analog zusammengesetzt ist, wie das von Stamm aus Dinitrophenylpyridinchlorid und p-Aminophenylquecksilberacetat in Alkohollösung (in der Wärme) erhaltene.

Experimenteller Teil.

Darstellung des o- und p-Aminophenylquecksilberacetats.

Nach den Angaben von Piccinini und Ruspaggari wurden zu einer filtrierten Lösung von 31,8 g Merkuriacetat in 160 ccm Wasser 18,6 g frisch destilliertes Anilin gegeben. Dimroth gelang es, außer den von den erwähnten Forschern gefundenen, sich zunächst ausscheidenden Krystallen (F.P. 166°), die nach Analyse und Eigenschaften die Zusammensetzung eines p-Aminophenylquecksilberacetats hatten, noch einen zweiten Körper zu isolieren. Die Ausbeute dieser zweiten Verbindung, die bei ruhigem Stehenlassen nur wenig ausfiel, konnte etwas vermehrt werden dadurch, daß die Lösung mehrere Tage lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt wurde. Der Körper setzt sich dann meist als eine schaumartige Masse auf der

---

[1]) Reitzenstein und Stamm, dies. Journ. 81, 155.

Oberfläche der Flüssigkeit ab. Ausbeute gering (ca. 2 g). Daß das von Dimroth dargestellte o-Aminophenylquecksilberacetat[1]) vorlag, bestätigte außer dem F.P. 158°—160° folgende Analyse:

	Ber. für $C_8H_9NO_3Hg$:	Gef.:
N	4,13	3,99 %
C	27,35	27,27 „
H	2,56	2,63 „ .

Kondensation von zwei Molekülen p-Aminophenylquecksilberacetat mit einem Molekül Propargylacetal.

1. Salzsaure alkoholische Lösung.

5 g p-Aminophenylquecksilberacetat, die in der Wärme in 450 ccm Alkohol gelöst waren, wurden mit 0,91 g Propargylacetal versetzt. Die sich sofort gelb färbende Lösung wurde ca. 6 Stunden lang im Sieden erhalten, bis das Verschwinden des Diacetalgeruches das Ende der Reaktion anzeigte. Zur erkalteten Flüssigkeit wurden 1,47 g Salzsäure (35,39prozent.) gegeben, worauf ein hellgelber, feinpulveriger Niederschlag entstand. Der feinpulverige Körper zersetzt sich bei 180° unter Schwarzfärbung.

Die Analyse der im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,1410 g gaben bei 18° und 750 mm Druck 3 ccm N.
0,2532 g gaben 0,1819 g CO_2 und 0,0398 g H_2O.
0,2479 g gaben 0,1812 g HgS.
0,1417 g gaben 0,0710 g AgCl.

	Gefunden:
N	2,42 %
C	16,26 „
H	1,45 „
Hg	63,0 „
Cl	12,5 „ .

Eine Konstitutionsformel für diese Verbindung vermögen wir noch nicht aufzustellen. Mit den für das zu erwartende Produkt berechneten Zahlen stimmt das Analysenresultat nicht überein.

2. Essigsaure wäßrige Lösung.

5 g p-Aminophenylquecksilberacetat wurden in möglichst

[1]) Bei der Darstellung eines Orthoproduktes waren uns nur die von Dimroth in seiner Habilitationsschrift gemachten Angaben bekannt.

wenig Essigsäure gelöst und hierzu in der Kälte 0,91 g Propargylacetal gegeben. Es trat sofort Gelbfärbung der Flüssigkeit ein und nach einiger Zeit schied sich ein schwach gelb gefärbter Körper aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Lösung noch einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Ausbeute betrug 0,3 g. Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz beginnt sich bei 180° zu zersetzen.

0,1539 g gaben bei 18° und 750 mm Druck 3,5 ccm N.

Ber. für $CH_3COOHg.C_6H_4.NH(CH)_3.N.C_6H_4.HgOOC.CH_3.CH_3.COOH$:

N 3,50%.

Gef.: N 2,59%.

Kondensation von zwei Molekülen p-Aminophenylquecksilberchlorid mit einem Mol. Propargylacetal.

1. Benzollösung.

In 500 ccm siedendem Benzol wurden 2 g p-Aminophenylquecksilberchlorid gelöst und nach Versetzen mit der berechneten Menge Propargylacetal noch ca. 2 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Auf Zusatz von salzsäurehaltigem Benzol schieden sich hellgelbe Flocken ab, die filtriert und mit Äther ausgewaschen ein hellgelbes, sehr leichtes Pulver lieferten.

0,1499 g gaben bei 20° und 748 mm Druck 4,5 ccm N.
0,1248 g gaben 0,0784 g CO_2 und 0,0169 g H_2O.

	Ber. für $ClHg.C_6H_4NH(CH)_3N.C_6H_4.HgCl.HCl$:	Gef.:
N	3,85	3,38%
C	24,76	17,13 „
H	1,97	1,50 „ .

2. Wäßrige Aufschlämmung.

5 g p-Aminophenylquecksilberchlorid wurden in 200 ccm Wasser aufgeschlämmt und nach Zugabe von 0,78 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19) mit 0,98 g Propargylacetal versetzt. Das Ganze, das nach dem Zufügen des Propargylacetals sofort eine gelbe Farbe angenommen hatte, wurde in einem Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Steigrohr unter häufigem Umschütteln einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der ganz einheitlich

aussehende orangegelbe Körper wurde filtriert, mit Äther gewaschen und im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er nicht oder nur in Spuren löslich. Um ihn von etwa nicht in Reaktion getretenem p-Aminophenylquecksilberchlorid zu befreien, wurde er mit größeren Mengen heißen Benzols behandelt. Ausbeute 5 g. Der Körper sintert bei 210°, ein Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden.

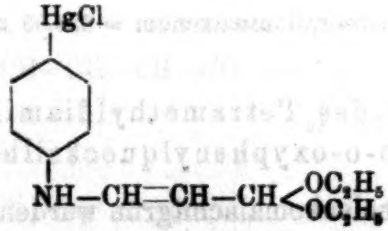
Kondensation von p-Aminophenylquecksilberchlorid mit Äthoxyacroleinacetal.

2 g p-Aminophenylquecksilberchlorid wurden mit 10 g Äthoxyacroleinacetal auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Alkoholentwicklung nachließ. Die Flüssigkeit färbte sich rotbraun; das farblose, nicht vollständig gelöste p-Aminophenylquecksilberchlorid verwandelte sich in einen braunen, etwas schmierigen Niederschlag. Aus dem heißen Filtrat fiel beim Erkalten ein orangegefärbter Körper aus, der aus Äthoxyacroleinacetal umkrystallisierbar war. Die im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz färbt sich bei 160° dunkel und schmilzt bei 190° (Ausbeute 0,25 g).

0,1042 g gaben 0,0326 g AgCl.
0,0906 g gaben 0,0449 g HgS.

	Ber. für $C_{13}H_{18}NO_2.HgCl$:	Gef.:
Cl	7,80	7,72 %
Hg	43,92	42,72 „ .

Dieser Analyse entsprechend konnte folgende Verbindung entstanden sein:



Darstellung des Tetramethyldiaminotriphenylmethanazophenols.

3,55 g Metaaminoleukomalachitgrün wurden in 30 ccm Wasser und 6 g Schwefelsäure (60° Bé) gelöst und mit Natriumnitritlösung diazotiert. Diese Diazolösung wurde allmäh-

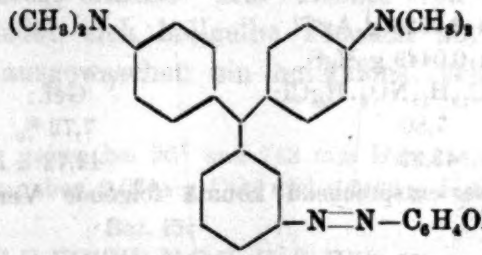
lich unter beständigem Umrühren und unter Eiskühlung zu der berechneten Menge Phenol (gelöst in 33prozent. Natronlauge) gegeben. Der entstandene Niederschlag zeigt ein dunkelgelbes Aussehen. Nach dem Filtrieren, Pressen auf Ton und Trocknen resultierte ein dunkelgelbes Pulver. Aus dem Filtrate schied sich nach Zugabe von Essigsäure eine gelb gefärbte Verbindung aus, die sich jedoch nach kürzester Zeit beim Filtrieren zu grünen Flocken oxydierte.

Die Ausbeute des aus der Natronlösung zunächst ausfallenden Körpers betrug etwa 1 g. Er ist in Äther, Aceton mit gelber, in Benzol, Chloroform und Alkohol mit rotbrauner und in Essigester mit grünlich-gelber Farbe löslich. Die aus der Alkohollösung beim Erkalten ausfallenden braunroten Flocken geben getrocknet ein orangegelb gefärbtes Pulver, das sich bei 120° zersetzt und bei 124° schmilzt.

0,1239 g gaben bei 22° und 748 mm Druck 13,1 ccm N.

	Ber. für $C_{29}H_{29}ONaN_4$:	Gef.:
N	11,86	11,79 %.

Durch Oxydation mit Chloranil in essigsaurer alkoholischer Lösung entsteht ein grüner Farbstoff:



Absorptionsmaximum = 626,55 m μ.

Darstellung des Tetramethyldiaminotriphenylmethanazo-o-oxyphenylquecksilberchlorids.

7 g Metaaminoleukomalachitgrün wurden in 50 ccm Wasser und 6 g Salzsäure (spez. Gew. 1,18) gelöst und diazotiert. Die diazotierte Lösung wurde in die Natronlösung von 2,43 g Orthooxyphenylquecksilberchlorid einfließen lassen bei Anwendung von Kältemischung. Es entstand ein dunkelgrüner Niederschlag, der beim Trocknen schwarzbraune Farbe annahm und etwas nach Phenol roch. Von einer Analyse dieses anscheinend

nicht ganz reinen Produktes wurde abgesehen, zumal sich kein passendes Reinigungsmittel finden ließ.

Durch Oxydation mit Chloranil in Eisessig oder in essigsaurer alkoholischer Lösung entsteht ein grüner Farbstoff, dessen Absorptionsmaximum mit dem der quecksilberfreien Verbindung übereinstimmt.

Absorptionsmaximum = 626,55 m μ.

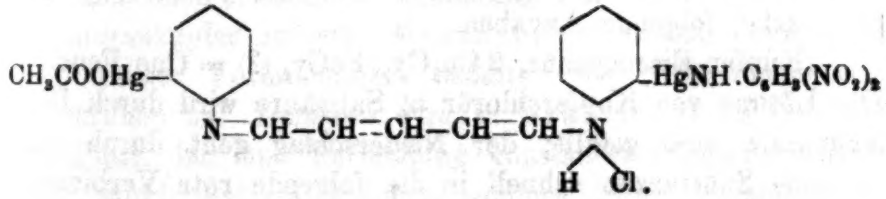
Kondensation von Orthoaminophenylquecksilberacetat mit Dinitrophenylpyridinchlorid in Acetonlösung.

Das Acetat (2,5 g) wurde in 400 ccm Aceton gelöst und mit 1,1 g Dinitrophenylpyridinchlorid versetzt. Es trat schwache Erwärmung der sich rot färbenden Flüssigkeit ein und eine geringe Menge eines roten Körpers kam zur Abscheidung. Da durch Zugabe von Wasser keine Fällung entstand, wurde im Vakuum auf etwa 150 ccm eingedampft. Nunmehr verursachte Wasser die Fällung rotbrauner Flocken, die getrocknet ein Pulver der gleichen Farbe lieferten. Ausbeute 0,7 g. Nach der Entfernung des bei der Reaktion sich bildenden Dinitranilins mittels Aceton wurde die Verbindung analysiert.

0,1096 g gaben bei 19° und 746 mm Druck 7,6 ccm N.

	Ber. für $C_{28}H_{22}N_5O_6ClHg_2$:	Gef.:
N	7,56	7,82 %.

Anscheinend liegt folgende Verbindung vor:



Die Kupfersalze der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure;

von

Erich Müller, G. Wegelin und **E. Kellerhoff.**

I. Einleitung.

Bezeichnungsweise.

Für die Gruppe $Fe(CN)_6$ ohne Rücksicht auf die Wertigkeit des Eisens: Fec; für $Fe^{II}(CN)_6$ (Ferrocyan): Feoc, das Ion: Feoc''''; für $Fe^{III}(CN)_6$ (Ferricyan): Feic, das Ion: Feic'''; Ferrocyankalium: K_4Feoc, Ferrocyanwasserstoffsäure H_4Feoc; Ferricyankalium: K_3Feic.

Für Kupfer ohne Rücksicht auf die Wertigkeit: Cu; für Cu^{II}: Cui, für Cu^{I}:Cuo; Ionen: Cu·· und Cu·.

Bei einer Verbindung der Formel K_2CuFec ist also zweifelhaft, ob das Kupfer ein- oder zweiwertig, ob es ein Ferro- oder Ferricyanid ist; eine Verbindung der Formel K_2CuiFeoc ist dagegen ein Kaliumcupriferrocyanid usw.

Über die amorphen Niederschläge, welche beim Vermischen der Lösungen einfacher Kupfersalze mit denen der Ferro- und Ferricyanalkalien entstehen, finden sich in Graham-Ottos Lehrbuch[1]) folgende Angaben.

„Kupfer-Eisencyanür, $2\,Cu_2Cy_2, FeCy_2$ (?) = Cuo_4Feoc. — Die Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure wird durch Blutlaugensalz weiß gefällt; der Niederschlag geht durch oxydierende Substanzen schnell in die folgende rote Verbindung über."

„Ferrocyan-Kupfer, Cu_2FeCy_6 (= Cui_2Feoc). — Die Verbindung kann vollkommen rein nur durch Eintröpfeln einer Lösung von Ferrocyanwasserstoff in die Auflösung eines Kupferoxydsalzes dargestellt werden. Sie ist ein braunroter Niederschlag, der, über Schwefelsäure getrocknet, 7 Mole (Rammels-

[1]) Graham-Otto, Lehrbuch der anorgan. Chemie, 5. Aufl., 3, S. 889 ff.

berg)[1]), nach Wyronboff[2]) 10 Mole Wasser enthält und auch als Hatchetts-Braun bezeichnet wird."

„In den ebenfalls braunroten Niederschlag, welcher durch Blutlaugensalz in Lösungen von Kupferoxydsalzen hervorgebracht wird, gehen, selbst bei großem Überschuß des Kupfersalzes, nicht unbeträchtliche Mengen von Kaliumsalz ein." ... „Rammelsberg (a. a. O.) fand auf 9 Mol. Ferrocyankalium 1 Mol. des sogleich zu erwähnenden Ferrocyankaliumkupfers." ...

„Wenn bei der Fällung von Kupferoxydsalzlösungen mit Blutlaugensalz das letztere im Überschuß vorhanden ist, wenn man also die Lösung des Kupfersalzes in die Lösung des Blutlaugensalzes tröpfelt, so stellt der entstehende Niederschlag eine Verbindung von Ferrocyankalium mit Ferrocyankupfer dar (Rammelsberg a. a. O.)." ...

„In der Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure entsteht durch rotes Blutlaugensalz ein im Äußern dem Kupfer-Eisencyanid ähnlicher Niederschlag. Ob derselbe Kupfercyanür-Eisencyanid ist, sich also zu jenem verhält wie Turnbulls Berlinerblau zu dem gewöhnlichen Berlinerblau, ist nicht ermittelt. Es ist möglich, ja wahrscheinlich, daß das Kupfercyanür durch das Eisencyanid in Kupfercyanid übergeführt wird."

„In den Lösungen der Kupferoxydsalze wird durch rotes Blutlaugensalz ein schmutzig gelbbrauner Niederschlag von Ferricyankupfer, (Cui_3Feic_2), hervorgebracht."

Der oben erwähnten Verbindung von Ferrocyankalium mit Ferrocyankupfer schreibt Mosander[3]), der sich wohl zuerst mit diesen Verbindungen befaßte, die Zusammensetzung $K_2CuiFeoc$ zu. Indessen wird in Graham-Ottos Lehrbuch angeführt, daß eine Verbindung konstanter Zusammensetzung nicht durch einfache Fällung, sondern durch Behandeln von Cui_2Feoc mit Cyankalium erhalten werde.

Die Tatsache, daß der durch Einwirkung von überschüssigem Kupferoxydsalz auf Ferrocyankaliumlösungen entstehende Niederschlag stets kaliumhaltig war, bestimmte

[1]) Rammelsberg, Pogg. Ann. 74, 65.

[2]) Wyronboff, Ann. chim. [5] 8, 444.

[3]) Mosander, Kgl. Akad. Handbuch 1833, S. 199, s. a. Berzelius, Ber. 1833, 12, 147; 1835, 14, 137.

Reindel[1]) zu der Annahme, daß letzteres zur Konstitution gehöre — er nahm für denselben die Zusammensetzung $K_2Cui_3Feoc_2$ an — während Rauter[2]), zurückgreifend auf eine in den Gießener Jahresberichten[3]) erschienene Nachricht, und Messner[4]) sich für eine mechanische Beimengung von Ferrocyankalium entschieden.

Messner ist der letzte, der sich mit diesen Verbindungen beschäftigte. Da sein Bestreben hauptsächlich darauf gerichtet war, krystallisierte Kupferferrocyanide darzustellen, so kann seine Arbeit bei der Betrachtung der Natur der durch einfache Fällung entstehenden amorphen Niederschläge zunächst außer acht gelassen werden.

Die Lückenhaftigkeit in unseren Kenntnissen auf diesem Gebiete, die aus dieser kurzen Zusammenstellung sich ergibt, veranlaßte uns zu einer umfassenden Untersuchung, deren Resultate im folgenden wiedergegeben werden sollen.

Zunächst aber sollen einige theoretische Gesichtspunkte vorangestellt werden, welche sich mit der in Graham-Ottos Lehrbuch angeschnittenen Frage beschäftigen, ob der aus Kupferoxydulsalzlösungen durch Ferricyankalium fallende Niederschlag ein Cuproferricyanid oder ein Cupriferrocyanid ist.

II. Theoretisches.

Wenn man Cuprosalzlösungen mit Ferricyankaliumlösung versetzt, so kann eine einfache Fällungsreaktion zur Bildung von Cuproferricyaniden führen, es kann aber auch zunächst das Cuprosalz zu Cuprisalz oxydiert, das Ferricyankalium zu Ferrocyankalium reduziert werden und dann ein Cupriferrocyanid fallen. Ganz analog können bei der Einwirkung von Cuprisalzen auf Ferrocyanide Cupriferro- oder Cuproferricyanide gebildet werden. Von einer in beiden Fällen ebenfalls möglichen Bildung von Cuproferrocyaniden oder Cupriferricyaniden soll zunächst abgesehen werden (s. S. 109). Findet man z. B.,

[1]) Reindel, dies. Journ. 103, 166.
[2]) Rauter, Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 315.
[3]) Gießener Jahresberichte 1869, 321.
[4]) Messner, Zeitschr. für anorgan. Chem. 1895, 368.

daß ein solcher Niederschlag die empirische Zusammensetzung K_2CuFec besitzt, so läßt sich durch Analyse nicht entscheiden, ob er nach

1. $K_2CuiFeoc$

oder nach 2. $K_2CuoFeic$

zusammengesetzt ist. Denn selbst wenn etwa durch seine Behandlung mit Kalilauge $Cu(OH)_2$ und K_4Feoc entstünde, so wäre das noch kein Beweis für die Zusammensetzung nach 1, weil auch ein Körper der Konstitution $K_2CuoFeic$ sich ebenso verhalten könnte, wenn unter dem Einfluß des Alkalis das einwertige Kupfer durch Ferricyan oxydiert wird.

Die Frage liegt hier genau so wie beim Berliner- und Turnbullsblau, und deshalb müssen auch dieselben theoretischen Gesichtspunkte zu ihrer Beantwortung Platz greifen.[1])

$Cu^{\cdot}$ steht zu $Feic'''$ und $Feoc''''$ zu $Cu^{\cdot\cdot}$ im Verhältnis von Reduktions- zu Oxydationsmittel. Die Reaktion

1. $$Cu^{\cdot\cdot} + Feoc'''' \rightleftharpoons Cu^{\cdot} + Feic'''$$

ist umkehrbar; im stabilen Gleichgewicht aber ist nur ein ganz bestimmtes Verhältnis der sich an demselben beteiligenden Stoffe möglich, d. h. es muß sein

$$\alpha) \qquad \frac{[Cu^{\cdot\cdot}] \cdot [Feoc'''']}{[Cu^{\cdot}] \cdot [Feic''']} = k .$$

Die Klammern bedeuten Konzentrationen. Die Gleichgewichtskonstante k läßt sich auf Grund vorliegender elektrochemischer Daten nach dem Vorgange von R. Abegg[2]) berechnen.

Die Tendenz der Cupriionen, unter Abgabe positiver Ladungen in Cuproionen überzugehen, ist:

$$\beta) \qquad \varepsilon_h + 0{,}15 + 0{,}058 \log \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]} \text{ Volt}^3),$$

diejenige der Ferrocyanionen, unter Aufnahme der vom Cuprion abgegebenen positiven Ladungen sich in Ferricyanion zu verwandeln, ist

$$\gamma) \qquad \varepsilon_h - 0{,}41 - 0{,}058 \log \frac{[Feic''']}{[Feoc'''']} \text{ Volt.}^4)$$

---

[1]) Erich Müller und Theophil Stanisch, dies. Journ. 79, 81 u. 80, 153.

[2]) R. Abegg, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 569 (1903).

[3]) Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen, S. 216.

[4]) Schaum, Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 316 (1899).

Gleichgewicht kann nur bestehen, wenn die Summe beider Tendenzen gleich Null ist:

$$+ 0{,}15 - 0{,}41 + 0{,}058 \log \frac{[Cu^{\cdot\cdot}] \cdot [Feoc''''']}{[Cu^{\cdot}] \cdot [Feic''']} = 0,$$

$$\delta) \qquad k = \frac{[Cu^{\cdot\cdot}] \cdot [Feoc''''']}{[Cu^{\cdot}] \cdot [Feic''']} = \text{rund } 10^{4,5},$$

d. h. das Gleichgewicht $Cu^{\cdot\cdot} + Feoc'''' \rightleftharpoons Cu^{\cdot} + Feic'''$ liegt praktisch vollständig auf der linken Seite.

Hieraus wäre zu schließen, daß immer, wenn $Cu^{\cdot}$ und $Feic'''$ zusammentreffen, eine praktisch vollständige Umwandung in $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Feoc''''$ stattfinden würde, wenn keines der Cuionen mit einem der Kationen sich zu einer schwer löslichen Verbindung vereinigen und dadurch aus der Lösung größtenteils verschwinden würde. Da dies aber der Fall ist, so ist die aus obiger Beziehung sich scheinbar ergebende Folgerung nicht unter allen Umständen zutreffend. Denn es hängt noch wesentlich von den Löslichkeitsprodukten der möglichen Niederschläge resp. schwer löslichen Verbindungen ab, was geschieht.

Denken wir uns beispielsweise, es handle sich um die beiden oben angeführten möglichen Verbindungen

$$F_1: \quad K_2CuiFeoc$$

und

$$F_2: \quad K_2CuoFeic,$$

welche nach

$$F_1: \quad K_2CuiFeoc \rightleftharpoons 2\,K^{\cdot} + Cu^{\cdot\cdot} + Feoc''''$$

resp.

$$F_2: \quad K_2CuoFeic \rightleftharpoons 2\,K^{\cdot} + Cu^{\cdot} + Feic'''$$

dissoziieren, so verlangt das Massenwirkungsgesetz für die mit F_1 bzw. F_2 gesättigten Lösungen

$$K_1 = [K^{\cdot}]^2 \cdot [Cu^{\cdot\cdot}] \cdot [Feoc''''],$$
$$K_2 = [K^{\cdot}]^2 \cdot [Cu^{\cdot}] \cdot [Feic'''].$$

Gibt man beide Körper gleichzeitig zu Wasser und schüttelt bis zur Sättigung, so wird zunächst ein bestimmtes Verhältnis

$$\varsigma) \qquad \frac{[Cu^{\cdot\cdot}] \cdot [Feoc''''']}{[Cu^{\cdot}] \cdot [Feic''']} = \frac{K_1}{K_2} = c$$

sich einstellen, während die Reaktion

$$1. \qquad Cu^{\cdot\cdot} + Feoc'''' \rightleftharpoons Cu^{\cdot} + Feic'''$$

ein Verhältnis

$$\delta) \qquad \frac{[Cu^{\cdot\cdot}] \cdot [Feoc''''']}{[Cu^{\cdot}] \cdot [Feic''']} = k$$

verlangt. Gleichgewicht kann erst dann eintreten, wenn der letzten Bedingung Genüge geleistet wird, und das ist nur der

Fall, wenn einer der beiden festen Stoffe F_1 oder F_2 verschwunden ist, — es sei denn, daß $k = c$ ist. Wäre z. B. $k < c$, dann würde sich $K_2CuiFeoc$ in $K_2CuoFeic$ umwandeln, und es würde in diesem Falle, trotzdem das Gleichgewicht $Cu'' + Feoc'''' \rightleftharpoons Cu' + Feic'''$ auf der linken Seite liegt, beim Zusammenbringen von Cu· und Feic''' die Reaktion von rechts nach links praktisch ausbleiben, weil sich die Ionen durch Niederschlagsbildung der Reaktion entziehen. Vielmehr würde beim Zusammenbringen von Cu·· und Feoc'''' die Reaktion ganz gegen die aus der Beziehung δ) zu hegende Erwartung von links nach rechts verlaufen und $K_2CuoFeic$ gebildet werden. Wäre $k > c$, dann würde $K_2CuoFeic$ in $K_2CuiFeoc$ sich umwandeln und nur dieser Körper beständig sein.

Solange man also über die Größe der Löslichkeitsprodukte der entgegengesetzt geladenen Ionen nichts weiß, kann man über die Natur der aus Cu· und Feic''' oder aus Cu·· und Feoc'''' entstehenden Niederschläge der Zusammensetzung K_2CuFec keine bestimmte Aussage machen. Nur so viel kann gesagt werden, daß es sich entweder nur um ein Ferrocyanid oder nur um ein Ferricyanid handeln kann. Ist also nachgewiesen, daß der aus Kupferoxydsalzen und Ferrocyanalkalien entstehende Niederschlag der Zusammensetzung K_2CuFec ein Cupriferrocyanid ist, so steht damit fest, daß auch der aus Kupferoxydulsalzen und Ferricyaniden gebildete gleicher empirischer Zusammensetzung ein Ferrocyanid ist.

Von vornherein läßt sich, genau wie beim Berlinerblau und Turnbullsblau, auf Grund der Abegg-Bodländerschen Elektroaffinitätstheorie erwarten, daß es sich nur um Ferrocyanide handeln wird.

III. Experimentelles.

Zur Untersuchung der bei der Einwirkung von Kupfersalzen auf die komplexen Eisencyanide entstehenden Niederschläge bedienten wir uns der von Müller und Stanisch[1]) verwendeten und beschriebenen indirekten Methode, die darin besteht, nicht die Niederschläge zu isolieren und zu analysieren,

[1]) Erich Müller und Theophil Stanisch, a. a. O.

sondern die beim Mischen von Lösungen bekannten Gehaltes nach Bildung des Niederschlages verbleibende Lösung. Bezüglich der Einzelheiten der Ausführung können wir auf die Mitteilung der Genannten verweisen.

A. Analytische Methoden.

Bestimmung der Ferrocyanwasserstoffsäure: Titration mit Permanganat nach E. Müller und O. Diefenthäler.[1]) Titriert wurde mit n/20-Permanganat.

Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure: Jodometrisch nach E. Müller und O. Diefenthäler.[1]) Titriert wurde mit n/20-Thiosulfat.

Bestimmung des Kupferoxydes: Jodometrisch. Diese Methode wurde zunächst auf ihre Anwendbarkeit geprüft.

Neutrale oder ganz schwach saure, genau mol/10-Lösungen (10 resp. 25 ccm) von Kupfersulfat wurden mit ca. 3 g KJ versetzt, nach ca. 10 Minuten auf 100 ccm verdünnt und mit n/20-Thiosulfat unter Anwendung von Stärkelösung titriert, bis auch nach längerem Schütteln keine Blau- resp. Braunfärbung mehr wahrzunehmen war.

Übersicht 1.

Vers.-Nr.	Angewandt ccm 1/10 mol-$CuSO_4$	Verbraucht ccm 1/20-Thiosulfat	Zusatz von
1	10,00	20,00	—
2	10,00	20,08	—
3	10,00	20,02	5 g NaCl
4	25,00	49,92	—
5	25,00	49,80	—
6	25,00	49,86	20 ccm mol/10-$CuCl_2$ Lösung
7	25,00	49,98	dto.

Bestimmung des Kupferoxyduls: Jodometrisch nach der Oxydation zu Cuprisalz mit Brom. Sollte in einer Lösung Cupro- oder Cuprikupfer bestimmt werden, so wurde zunächst das letztere, dann nach Oxydation das Gesamtkupfer jodometrisch ermittelt. Die Differenz entsprach dem Gehalt an zweiwertigem Kupfer.

[1]) Erich Müller und Otto Diefenthäler, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 67, 418.

B. Untersuchungsmethode.

Die verwendeten Lösungen waren ungefähr 1/10-molar. Der genaue Gehalt ergibt sich aus der Anzahl ccm n/10-Permanganat, welche einer bestimmten Anzahl ccm der Lösung entspricht und welche sich in den Tabellen angegeben findet. Die ccm Thiosulfat — welche z. B. bei der Bestimmung des Ferricyan- und des Kupfergehaltes verbraucht wurden — sind in ccm n/10-Permanganat umgerechnet, welche ihr Äquivalent sind.

Die Mischung der Lösung erfolgte durch Ausfließenlassen aus graduierten Büretten in hohe Standzylinder von einem Fassungsvermögen von etwa 120 ccm. Nach Überschichten mit Kohlensäure wurde mit einem Gummistopfen verschlossen, paraffiniert und ca. eine Stunde lang geschüttelt. Danach ließ man die Zylinder so lange (24—48 Stunden) stehen, bis der Niederschlag sich so weit abgesetzt hatte, daß sich über demselben hinreichend klare Lösung befand, um eine Untersuchung derselben vorzunehmen. Es wurden dazu stets 25 ccm gebraucht, wenn ein, 2×25 ccm, wenn zwei Bestandteile zu bestimmen waren.

Wenn nach wenigstens 48 Stunden die über dem Niederschlag stehende Lösung noch nicht von diesem völlig frei war, so wurde unter sorgfältigem Ausschluß der Luft filtriert und das Filtrat untersucht. Hierüber finden sich an den entsprechenden Stellen besondere Angaben.

C. Lösungen von Kupfersulfat und Ferrocyankalium.

Übersicht 2. (G. Wegelin). (Siehe S. 90).

Für die Berechnung des Niederschlagsverhältnisses Cui: Feoc waren folgende Überlegungen maßgebend. Z. B. bei Vers. 20 wurden 50 ccm Kupfersulfat- und 50 ccm Ferrocyankaliumlösung gemischt, deren Gehalt genau bestimmt war. Wenn kein Niederschlag entstanden wäre, so wäre in den 100 ccm Gemisch so viel $CuSO_4$ bzw. Cui enthalten gewesen, wie 50,00 ccm 1/10-Permanganat entspricht und so viel Feoc'''' wie 49,82 ccm 1/10-Pmgt. entspricht. Die Bildung des Niederschlags bewirkte aber, daß das Kupfer vollständig aus der Lösung verschwand und in derselben nur noch so viel Feoc

Übersicht 2 (G. Wegelin).

Vers.-Nr.	Gemischt wurden ccm $CuSO_4$	Gemischt wurden ccm K_4Feoc	Das entspricht in ccm Permgt. Cui	Das entspricht in ccm Permgt. Feoc	Mischungsverhältnis Cui : Feoc	Nach der Reaktion in Lösung in ccm 1/10-Permanganat Cui	Feoc	Feic	Niederschlagsverhältnis Cui : Feoc	Färbung
8	90	10	90,00	10,00	9,0	68,62	0	0	2,13	braunrot
9	85	15	85,00	15,00	5,66	53,72	0	0	2,08	„
10	80	20	80,00	20,00	4,00	33,24	0	0	2,08	„
11	75	25	75,00	25,00	3,00	24,22	0	0	2,03	„
12	70	30	70,00	30,00	2,33	11,06	0	0	1,97	„
13	70	30	70,00	30,00	2,33	13,88	0	0	1,87	„
14	65	35	65,00	35,00	1,86	5,02	0	0	1,71 ?	„
15	63	37	63,00	37,00	1,70	0,00	0	0	1,70	„
16	60	40	60,00	40,00	1,50	0,00	0	0	1,50	„
17	58,3	41,7	58,30	41,70	1,40	0,00	0,20	0,26	1,41	„
18	56,6	43,4	56,60	43,40	1,30	0	0,30	0,52	1,32	„
19	55	45	55,00	45,00	1,22	0	0,78	0,10	1,24	„
20	50	50	50,00	49,82	1,004	0	9,08	1,00	1,28	purpurbraun
21	45	55	45,00	54,81	0,82	0	16,10	2,44	1,17	„
22	40	60	40,00	59,80	0,69	0	24,70	2,38	1,15	„
23	35	65	35,00	64,78	0,54	0	34,28	2,10	1,16	„
24	30	70	30,00	69,76	0,43	0	43,04	1,80	1,13	„
25	25	75	25,00	74,75	0,34	0	52,62	1,80	1,14	„
26	20	80	20,00	79,74	0,25	0	60,76	1,16	1,06	braun
27	15	85	15,00	84,73	0,17	0	70,20	1,26	1,03	„
28	10	90	10,00	89,72	0,11	0	79,10	1,34	0,93	hellbraun
29	5	95	5,00	94,78	0,05	0	89,84	0,74	1,01	lichtgelbbraun

enthalten war, wie 9,08 ccm Pmgt. entspricht. Außerdem war so viel Feic entstanden, wie 1,00 ccm Pmgt. entspricht. Es war mithin so viel Feoc in den Niederschlag gegangen, wie 49,82 —(9,08 + 1,00) ccm Permgt. entspricht. Da das nach der Niederschlagsbildung in der Lösung gefundene Feic nur dadurch entstanden sein konnte, daß ein äquivalenter Teil des verschwundenen Cuprikupfers zu Cuprokupfer reduziert war, so war im Niederschlag so viel Cuprikupfer enthalten, wie (50,00—1,00) ccm Pmgt. entsprach. Darum ergab sich

$$\frac{\text{Cui}}{\text{Feoc}} \text{ im Niederschlag} = \frac{49{,}82-(9{,}08+1{,}00)}{50{,}00-1{,}00} = 1{,}23.$$

D. Lösungen von Kupfersulfat und Ferrocyannatrium.

Übersicht 3, siehe S. 92.

E. Lösungen von Kupfersulfat und Ferrocyanwasserstoffsäure.

Herstellung der Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure.

Aus Ferrocyankaliumlösung wurde durch Bleinitrat das Bleiferrocyanid gefällt, dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die so gewonnene Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure durch Baryumhydrat in das Baryumsalz verwandelt, unter Zusatz von Baryumchlorid, um die Fällung zu vervollständigen. Aus dem Baryumferrocyanid wurde durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure eine Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure gewonnen, welche durch längeres Durchleiten von Kohlensäure von Spuren noch vorhandenen Schwefelwasserstoffs befreit wurde. Dieser umständliche Weg wurde eingeschlagen, um eine kaliumfreie Lösung zu erhalten.

Übersicht 4. (G. Wegelin, siehe S. 92).

F. Lösungen von Kupfersulfat und Ferricyankalium.

Übersicht 5. (E. Kellerhoff, siehe S. 93).

Übersicht 3 (E. Kellerhoff).

Vers.-Nr.	Gemischt wurden ccm		Das entspricht ccm n/10 $KMnO_4$		Mischungsverhältnis	Nach der Reaktion in Lösung in ccm n/10 $KMnO_4$		Niederschlagsverhältnis
	$CuSO_4$	Na_4Feoc	Cui	Feoc	Cui : Feoc	Cui	Feoc	Cu : Feoc
30	10	90	9,72	90,18	0,108	0	79,50	0,90
31	30	70	29,16	70,14	0,41	0	41,48	1,02
32	55	45	53,46	45,09	1,20	0	7,50	1,42
33	60	40	58,32	40,08	1,46	0	1,10	1,50
34	65	35	63,18	35,07	1,80	1,18	0	1,77
35	80	20	77,76	20,04	3,90	71,00	0	2,10

Übersicht 4 (G. Wegelin).

Vers.-Nr.	Gemischt wurden ccm		Das entspricht in ccm 1/10-Permgt		Mischungsverhältnis	Nach der Reaktion in Lösung in ccm 1/10-Permanganat			Niederschlagsverhältnis	Färbung
	$CuSO_4$	H_4Feoc	Cui	Feoc	Cui : Feoc	Cui	Feoc	Feic	Cui : Feoc	
36	24	76	23,94	76	0,31	0	59,42	0,96	1,48	dunkelbraun
37	40	60	39,90	60	0,67	0	33,00	1,90	1,50	
38	50	50	49,83	50	1,00	0	19,24	0,76	1,63	
39	56	44	55,87	44	1,27	0	11,04	0,48	1,70	
40	61	39	60,85	39	1,56	0	4,88	0,58	1,85	
41	64,9	35,1	64,75	35,1	1,84	0	0,84	0,22	1,90	
42	65,8	34,2	65,64	34,2	1,92	0	0,34	0,0	1,94	
43	66,7	33,3	66,54	33,3	2,00	0	0	0	2,00	
44	67,7	32,3	67,54	32,3	2,09	1,38	0	0	2,05	
45	70,6	29,4	70,43	29,4	2,40	8,40	0	0	2,11	
46	78,7	21,3	77,84	21,3	3,66	32,04	0	0	2,15	
47	82,4	17,6	81,49	17,6	4,63	43,78	0	0	2,14	

Übersicht 5 (E. Kellerhoff).

Vers.-Nr.	Gemischt wurden ccm $CuSO_4$	Gemischt wurden ccm K_3Feic	Das entspricht ccm n/10 $KMnO_4$ Cui	Das entspricht ccm n/10 $KMnO_4$ Feic	Mischungsverhältnis Cui:Feic	Nach der Reaktion in Lösung in ccm n/10 $KMnO_4$ Cui	Nach der Reaktion in Lösung in ccm n/10 $KMnO_4$ Feic	Niederschlagsverhältnis Cu:Feic	Färbung des Niederschlags
48	10	90	9,67	86,76	0,11	0	79,92	1,41	schmutzig grün
49	15	85	14,50	81,94	0,18	0	71,51	1,38	„
50	20	80	19,33	77,12	0,25	0	63,67	1,43	„
51	30	70	28,99	67,48	0,43	0	46,27	1,36	„
52	35	65	33,83	62,66	0,54	0	38,62	1,41	„
53	40	60	38,66	57,84	0,67	0	30,40	1,41	„
54	50	50	48,33	48,20	1,00	0	14,15	1,42	„
55	60	40	57,99	38,56	1,50	0,61	0	1,49	„
56	65	35	62,83	33,74	1,86	11,96	0	1,51	„
57	70	30	67,66	28,92	2,34	24,10	0	1,51	„
58	75	25	72,48	24,10	3,00	35,82	0	1,52	„
59	80	20	77,32	19,28	4,00	47,96	0	1,52	„
60	90	10	86,99	9,64	9,00	71,95	0	1,56	„

G. Lösungen von Kupferchlorür und Ferrocyankalium.

Von käuflichem Kupferchlorür wurde so viel in einer zweifach molaren Chlornatriumlösung gelöst, daß eine an Kupferoxydul etwa $^1/_{10}$-molare Lösung entstand. Dieselbe wurde nun mit Kupferdrähten 24 Stunden lang in einer verschlossenen Flasche geschüttelt. Nach dem Abhebern der klaren farblosen Lösungen wurde diese Prozedur noch einmal unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wiederholt, bis die Lösung keine Spur Jod aus einer Jodkaliumlösung abschied. Sie wurde dann unter Wasserstoff in eine mit Wasserstoff gefüllte Vorratsflasche übergeführt und hier beständig unter Wasserstoffdruck gehalten.

Mit der Vorratsflasche war eine graduierte Bürette in der Weise verbunden, daß die Lösung in diese unter vollständigem Ausschluß der Luft übergeführt werden konnte. Das Einfüllen der Lösung in die Mischzylinder geschah nach Verdrängen der Luft durch Kohlensäure. Auch bei der Probenahme der über dem gebildeten Niederschlag befindlichen Lösung wurde unter Zuhilfenahme von Kohlensäure die Luft auf das sorgfältigste ausgeschlossen.

Übersicht 6 (G. Wegelin, S. 95).

H. Lösungen von Kupferchlorür und Ferrocyanwasserstoffsäure.

Da hier die Gegenwart von Kalium in den Lösungen ausgeschlossen werden sollte, so konnte keine Lösung von Kupferchlorür in Chlorkaliumlösung, sondern nur eine solche in Salzsäure angewendet werden. Dieselbe wurde aber in derselben Weise wie die Cuprochlorkaliumlösung von Cuprikupfer befreit. Der Gehalt an Säure war ungefähr n/1. Selbstverständlich wurden auch hier alle Vorsichtsmaßregeln getroffen, um die Einwirkung der Luft auszuschließen.

Die bei der Einwirkung der Cuprochlorwasserstoffsäure auf Ferrocyanwasserstoffsäure entstehenden Niederschläge setzten sich nicht alle so vollständig ab, daß die überstehende Lösung durch Abpipetieren von ihnen hätte getrennt werden können. Sie mußte filtriert werden. Das geschah mit Hilfe des bei-

Übersicht 6 (G. Wegelin).

Vers.-Nr.	Gemischt wurden ccm Cu_2Cl_2	ccm K_4Feoc	Dies entspricht in ccm $^1/_{10}$-Pmgt. Cuo	Feoc	Mischungsverhältnis Cuo:Feoc	Nach der Reaktion in Lösung in ccm $^1/_{10}$-Pmgt. Cuo	Feoc	Niederschlagsverhältnis Cuo:Feoc	Farbe des Niederschlags
61	20	80	21,01	80,00	0,26	0	68,84	1,88	weiß
62	46	54	48,32	54,00	0,90	0	28,64	1,92	„
63	63	37	66,17	37,00	1,70	0	3,52	1,98	„
64	65	35	68,90	35,00	1,97	0	0,40	1,99	„
65	67	33	71,02	33,00	2,15	0,44	0,00	2,14	„
66	69,8	30,2	73,99	30,20	2,45	0,60	0,00	2,43	„
67	73	27	77,38	27,00	2,86	5,52	0,00	2,66	„
68	75	25	78,78	25,00	3,15	5,74	0	2,92	„
69	80	20	84,03	20,00	4,20	21,22	0	3,08	„
70	85	15	89,23	15,00	5,95	42,08	0	3,09	„
71	90	10	94,53	10,00	9,45	62,98	0	3,03	„
72	95	5	99,79	5,00	19,96	84,60	0	2,93	„

Übersicht 7 (G. Wegelin).

Vers.-Nr.	Gemischt wurden ccm Cu_2Cl_2	ccm H_4Feoc	Das entspricht in ccm $^1/_{10}$-Pmgt. Cuo	Feoc	Mischungsverhältnis $Cu_2Cl_2 \cdot H_4Feoc$	Nach der Reaktion in Lösung in ccm Pmgt. Cuo	Feoc	Niederschlagsverhältnis Cuo:Feoc	Farbe des Niederschlags
73	90	10	86,90	10,19	8,53	59,06	0,0	2,73	weiß
74	80	20	77,24	20,39	3,79	20,18	0,0	2,80	fleischfarben
75	70	30	67,59	30,59	2,21	0,0	3,30	2,48	rötlich-grau → violett
76	60	40	57,93	40,78	1,42	0,0	21,58	3,02	grau → „
77	50	50	48,27	50,97	0,95	0,0	33,44	2,75	grau → „
78	40	60	38,62	61,17	0,63	0,0	42,44	2,00	grau → „

gezeichneten Apparates. *A* ist der Mischzylinder. Die Trichter *B* und *C* sind durch ein Gummiband miteinander verbunden. In *C* liegt ein Faltenfilter aus gehärtetem Filtrierpapier. Die Verbindung *k* der beiden Knierohre *f* und *m* ist zunächst gelöst und es wird von *k* aus durch *f* bei geöffnetem Hahn *d* Kohlensäure eingeleitet, *d* geschlossen und das Einleiten noch eine Weile fortgesetzt. Darauf wird die Zuleitung bei *k* unterbrochen und bei *a* fortgesetzt. Rohr *m* mit seitlichem Ansatz *c* und Stopfen *e* steckt zunächst noch nicht in dem Mischzylinder *A*. Es wird bei *k* mit *f* verbnnden, und nachdem aus ihm die Luft verdrängt ist, wird von dem Mischzylinder, der vom Schütteln her mit einem Stopfen verschlossen war, dieser entfernt und unter beständigem Durchleiten von CO_2 von *a* aus, *m* in *A* gesteckt, bis der Stopfen *e* hineingesetzt ist. Nach einer Weile wird dann *d* geöffnet und auch von *c* aus CO_2 eingeleitet, welche die Flüssigkeit von *A* auf das Filter drückt.

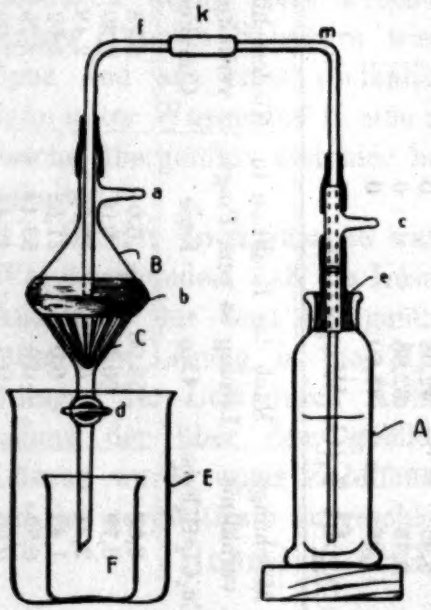


Fig. 1.

Übersicht 7 (G. Wegelin, S. 95).

Die nahezu farblosen filtrierten Lösungen wurden in den Fällen, wo sie Ferrocyanwasserstoffsäure enthielten, beim Titrieren mit Permanganat dunkel- bis schwarzblau, so daß der Endpunkt der Titration nicht genau erkannt werden konnte. Deshalb können auch die Resultate keinen großen Anspruch auf Genauigkeit machen. Nur so viel kann man mit Sicherheit ersehen, daß das Niederschlagsverhältnis Cuo:Feoc die Zahl 3 nicht übersteigt.

J. Lösungen von Kupferchlorür und Ferrocyankalium.

Übersicht 8 (G. Wegelin, S. 97).

Übersicht 8 (G. Wegelin).

Vers.-Nr.	Gemischt wurden ccm		Das entspricht in ccm $^1/_{10}$-Pmgt.		Mischungsverhältnis	Nach der Reaktion in Lösung in ccm				Niederschlagsverhältnis	Färbung
	Cu_2Cl_2	K_3Feic	Cuo	Feic	Cuo:Feic	Cuo	Cui	Feoc	Feic	Cu:Fec	
79	90	10	95,40	10,11	9,44	57,40	8,40	0	0	2,98	weißlich-rotbraun
80	85	15	90,10	15,16	5,94	32,82	12,20	0	0	2,92	„ „ „
81	79,1	20,9	83,85	20,40	4,11	12,58	12,22	0	0	2,89	„ rotbraun
82	76,5	23,5	81,09	22,98	3,53	8,08	10,34	0	0	2,73	„
83	73,9	26,1	78,33	25,47	3,08	6,20	5,00	0	0	2,63	„
84	71,3	28,7	75,57	28,01	2,70	3,56	1,54	0	0	2,52	„
85	68,7	31,3	72,82	30,55	2,38	1,44	0,52	0	0	2,32	„
86	68	32	72,08	32,32	2,23	0	0	0	0	2,23	„
87	66	34	69,96	34,39	2,03	0	0	0	0	2,08	„
88	63	37	60,78	37,40	1,78	0	0	0	0	1,78	„
89	60	40	61,38	38,77	1,58	0	0	0,04	0	1,58	„
90	55	45	56,27	43,61	1,29	0	0	2,54	0	1,37	„
91	50	50	51,15	48,46	1,06	0	0	4,82	0	1,17	„
92	45	55	46,04	53,59	0,86	0	0	7,34	7,98	1,20	„
93	40	60	40,92	58,46	0,70	0	0	6,72	17,90	1,21	„
94	35	65	35,81	63,33	0,57	0	0	5,58	28,16	1,21	„
95	30	70	30,09	67,21	0,46	0	0	4,98	38,00	1,27	„
96	25	75	25,58	72,08	0,35	0	0	4,18	48,00	1,29	dunkelbraun
97	20	80	20,46	77,95	0,26	0	0	3,30	57,80	1,21	„
98	15	85	15,34	82,82	0,19	0	0	2,58	67,96	1,25	„
99	10	90	10,23	87,69	0,12	0	0	1,86	77,80	1,27	dunkelrotbraun
100	5	95	5,11	92,56	0,055	0	0	1,22	87,70	1,40	„

IV. Deutung der Versuchsergebnisse.

Am eindeutigsten liegen die Verhältnisse bei der Zusammensetzung der aus Cuprisulfat und Ferricyankalium entstehenden Niederschläge (Übersicht 5). Diese haben, aus den verschiedensten Mischungsverhältnissen entstanden, ein Niederschlagsverhältnis Cu:Fec von nahe 1,5, woraus man auf die Zusammensetzung Cui_3Feic schließen kann.

Schwieriger gestaltet sich die Deutung der in den anderen Übersichten zusammengestellten Versuchsergebnisse. Sie wird wesentlich erleichtert, wenn diese in ein Koordinatensystem derart eingetragen werden, daß das Mischungsverhältnis (M.V.) der Komponenten in Molen als Ordinate, das Niederschlagsverhältnis (N.V.) Cu:Fec in Molen als Abszisse genommen wird. Das ist bei der Konstruktion der folgenden Figuren geschehen. Die kleinen Kreise beziehen sich auf die Versuchsreihen von G. Wegelin, die Kreuze auf diejenigen von Kellerhoff, welche sich in dessen Dissertation[1]) finden.

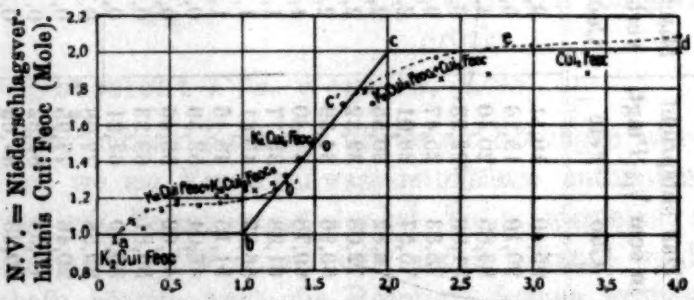
Bei den folgenden Betrachtungen sollen folgende Abkürzungen angewendet werden:

M.V. = Mischungsverhältnis,

N.V. = Niederschlagsverhältnis Cu:Fec.

A. $CuSO_4 + K_4Feoc$ (Übersicht 2).

Fig. 1.



Die ausgezogene Kurve *abcd* müßte sich ergeben, wenn die beiden Verbindungen $K_2CuiFeoc$ oder Cui_2Feoc gebildet würden und in vollständig verlaufenden Reaktionen sich nach

2) $Cui_2Feoc + K_4Feoc = 2\,K_2CuiFeoc$

und 3) $K_2CuiFeoc + CuSO_4 = Cui_2Feoc + K_2SO_4$

ineinander überführen ließen.

[1]) E. Kellerhoff, Diss. Erlangen 1911.

Auf der Strecke *ab* würde es sich um den reinen Stoff $K_2CuiFeoc$ handeln mit dem über das M.V. $K_4Feoc:CuSO_4 = 1$ angewandten K_4Feoc in Lösung; auf der Strecke *cd* um den reinen Stoff Cui_2Feoc mit dem über das M.V. 2 angewandten $CuSO_4$ in Lösung; die Strecke *bc* käme Gemischen von $Cui_2Feoc + K_2CuiFeoc$ zu mit kupfersulfat- und ferrocyankaliumfreier Lösung. Über die M.Ve. 1—2 würden sich die Komponenten vollständig ausfällen.

Die punktierte Kurve *ab'oc'e*, welche die tatsächlichen Verhältnisse darstellt, weicht von der ausgezogenen nicht unerheblich ab. Bei einem M.V. 1 entsteht nicht, wie man erwarten könnte, ein Niederschlag der Zusammensetzung $K_2CuiFeoc$ mit einem N. V. 1, sondern ein kupferreicherer mit dem N.V. = 1,2. Andererseits entsteht beim M. V. 2 nicht Cui_2Feoc, sondern ein kupferärmerer, bzw. kaliumreicherer mit dem N.V. 1,8.

Nur bei einem sehr großen Überschuß an K_4Feoc, M.V. ca. 0,1, einerseits und bei einem sehr großen Überschuß von $CuSO_4$, M.V. ca. 2,5, andererseits zeigen die Niederschläge angenähert die Zusammensetzung $K_2CuiFeoc$ bzw. Cui_2Feoc.

Nur über das kleine Intervall der M.Ve. 1,5—1,7 (*o—c'*) fällen sich die Komponenten vollständig aus. Die gestrichelte scheint die ausgezogene Kurve beim M.V. 1,5 (*o*) zu schneiden, was es wahrscheinlich macht, daß dieser Schnittpunkt *o* einer Verbindung $K_2Cui_3Feoc_2$ zukommt (Reindel). Rechts von *o* bis *e* würde es sich dann um Gemische dieses Körpers mit $K_2CuiFeoc$ handeln. Die gemischten Körper sind durch die umkehrbaren Reaktionen

4) $K_2Cui_3Feoc_2 + CuSO_4 \rightleftharpoons 2\,Cui_2Feoc + K_2SO_4$

bzw. 5) $K_2Cui_3Feoc_2 + K_4Feoc \rightleftharpoons 3\,K_2CuiFeoc$

ineinander überführbar.

Es muß sich aber hier um eine besondere Art von umkehrbaren Reaktionen handeln, da über den Gemischen weder $\frac{^cCuSO_4}{^cK_2SO_4}$ noch $^cK_4Feoc$ konstant ist.

Besonders hervorzuheben sind noch zwei Beobachtungen.

1. Über den Niederschlägen, welche bei einem M.V. $< 1{,}5$ entstehen, befindet sich in Lösung eine geringe Menge von Feic. Da, wie wir uns überzeugten, die Ausgangslösung des Ferro-

cyankaliums davon frei war, so mußte eine geringfügige Reaktion nach

1) $Cu'' + Feoc'''' \rightarrow Cu' + Feic'''$

stattgefunden haben und etwas Cuprokupfer im Niederschlag enthalten sein. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um einen unwesentlichen Zerfall nach

6) $2\,K_3CuiFeoc \rightarrow KCuoCuiFeoc + K_3Feic.$

2. Die Niederschläge, welche durch einen sehr großen Überschuß von K_4Feoc hervorgerufen werden, sind unmittelbar nach ihrer Bildung braun, ändern aber ihre Farbe mit der Zeit in ein schmutziges Eigelb um, und zwar um so vollständiger, je kleiner das M.V. $CuSO_4:K_4Feoc$ ist. Das Licht beschleunigt diese Umwandlung.

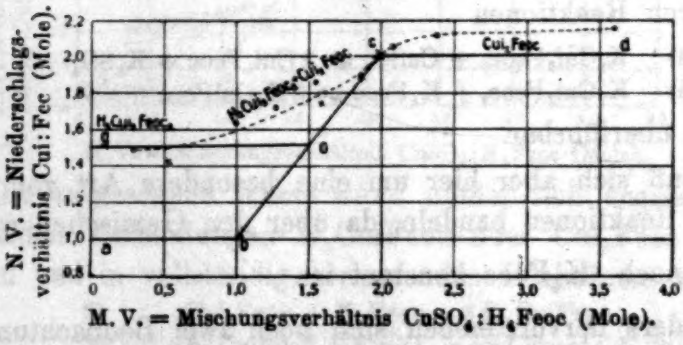
Wir glaubten anfänglich, daß diese mit dem Fortschreiten der Reaktion 6) in Zusammenhang stände. Indessen hätte sich dann auch mit der Zeit das N.V. und der Feic-Gehalt der Lösung ändern müssen, was, wie die Übersicht 9 zeigt, nicht in erheblicher Weise der Fall ist. Es scheint sich deshalb um eine physikalische Änderung zu handeln.

Übersicht 9 (G. Wegelin, S. 101).

Ganz dieselben Verhältnisse wie beim Kaliumsalz zeigen sich auch bei Einwirkung des Natriumsalzes der Ferrocyanwasserstoffsäure auf Kupfersulfat laut Übersicht 3. Dagegen weichen die Ergebnisse mit der freien Ferrocyanwasserstoffsäure erheblich von diesen ab.

B. $CuSO_4 + H_4Feoc$ (Übersicht 4).

Fig. 2.



Die ausgezogene Kurve *abcd* hat dieselbe Bedeutung wie bei Fig. 1, nur daß sie sich auf die den Kaliumverbindungen entsprechenden Wasserstoffverbindungen beziehen würde.

Übersicht 9 (G. Wegelin).

Vers.-Nr.	Gemischt wurden ccm		Das entspricht in ccm n/10 Pmgt.		Mischungsverhältnis	Nach der Reaktion in Lösung in ccm			Niederschlagsverhältnis		Untersucht nach
	$CuSO_4$	K_4Feoc	Cui	Feoc	Cui:Feoc	Feoc	Feic	Cu	Cu:Feoc	Cu:Feoc	
23	40	60	40,00	59,80	0,69	24,7	2,38	0,0	1,11	1,15	1 Tag
101	40	60	40,00	60,00	0,69	22,26	3,66	0,0	1,17	1,08	6 Woch. i. Dunkeln
102	40	60	40,00	60,00	0,69	24,00	1,94	0,0	1,17	1,12	6 „ i. Licht
26	20	80	20,00	79,74	0,25	60,74	1,16	0,0	1,10	1,06	1 Tag
103	20	80	20,00	80,00	0,25	58,94	3,06	0,0	1,11	0,94	6 Woch. i. Dunkeln
104	20	80	20,00	80,00	0,25	58,66	3,46	0,0	1,12	0,93	6 „ i. Licht

Übersicht 10 (zusammengestellt aus Übersicht 8).

Vers.-Nr.	In Lösung in ccm			Angewandt
	vor der Reaktion	nach der Reaktion	verschwunden	
	Feic	Feic	Feic	Cuo
100	92,56	87,7	4,86	5,11
99	87,69	77,8	9,89	10,23
98	82,82	67,96	14,86	15,34
97	77,95	57,80	20,15	20,46
96	72,08	48,00	24,08	25,58
95	67,21	38,00	29,21	30,69
94	63,33	28,10	35,23	35,81
93	58,46	17,90	40,56	40,92
92	53,59	7,98	45,61	46,04

Die punktiert gezeichnete Kurve, welche die tatsächlichen Verhältnisse wiedergibt, zeigt zunächst, daß das N.V. nicht unter 1,5 herabgeht, selbst nicht bei großem Überschuß von H_4Feoc, während es doch bei den Kaliumverbindungen bis auf 1,0 sinkt. Dieser Umstand macht es wahrscheinlich, daß hier ein weiterer Eintritt von Wasserstoff als zur Verbindung $H_2Cui_3Feoc_2$ nicht statthat, was als eine Stütze für die Ansicht gelten kann, daß bei der Einwirkung von $CuSO_4$ auf K_4Feic im M.V. 1,5 die Verbindung $K_2Cui_3Feoc_2$ gebildet wird.

Würde es sich hier bei der freien Säure um die Bildung der beiden Stoffe $H_2Cui_3Feoc_2$ und Cui_2Feoc handeln, welche durch vollständig verlaufende Reaktionen

7) $3\,Cui_2Feoc + H_4Feoc = 2\,H_2Cui_3Feoc_2$

bzw. 8) $H_2Cui_3Feoc_2 + CuSO_4 = 2\,Cui_2Feoc + H_2SO_4$

ineinander verwandelbar sind, so würde die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Niederschläge von dem Mischungsverhältnisse durch die ausgezogene Kurve *qocd* wiedergegeben werden und es müßten sich über der Strecke *oc* die Komponenten vollständig ausfällen. Tatsächlich findet eine solche vollständige Ausfällung nur beim M.V. 2,0 statt. Dieses M.V. erzeugt also den Stoff Cui_2Feoc und vermutlich auch höhere M.Ve. Daß bei den letzteren das N.V. über 2 ansteigt, möchten wir auf Bestimmungsfehler zurückführen, welche in der Zersetzlichkeit der Ferrocyanwasserstoffsäure begründet sind.

Links von *c* würde es sich dann um Gemische von $Cui_2Feoc + H_2Cui_3Feoc_2$ handeln, welche durch die umkehrbare Reaktion 7) ineinander überführbar sind. Das Gleichgewicht derselben kann nur durch einen großen Überschuß von H_4Feoc praktisch nach rechts verschoben werden, bzw. der Stoff $H_2Cui_3Feoc_2$ ist nur bei Gegenwart von viel gelöstem H_4Feoc beständig.

C. $CuCl + K_4Feoc$ (Übersicht 6) Fig. 3.

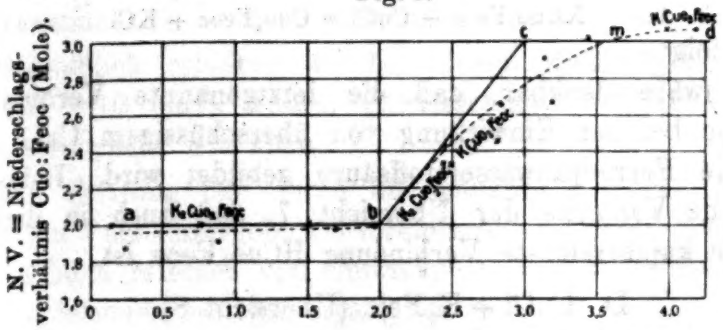
Die ausgezogene Kurve *abcd* würde die Verhältnisse zur Darstellung bringen, wenn ausschließlich die beiden Verbindungen K_2Cuo_2Feoc und $KCuo_3Feoc$ gebildet würden und in vollständigen Reaktionen

9) $K_2Cuo_2Feoc + CuCl = KCuo_3Feoc + KCl$

bzw. 10) $2\,KCu_3Feoc + K_4Feoc = 3\,K_2Cuo_2Feoc$

$CuCl + K_4Feoc$ (Übersicht 6).

Fig. 3.



M. V. = Mischungsverhältnis $CuCl:K_4Feoc$ (Mole).

ineinander übergeführt werden könnten. Auf der Strecke *ab* würde der Stoff K_2Cuo_2Feoc mit überschüssiger K_4Feoc-Lösung, auf der Strecke *cd* der Stoff $KCuo_3Feoc$ mit überschüssiger CuCl-Lösung vorliegen. Auf der Strecke *bc* dagegen würde es sich um Gemische dieser beiden Stoffe mit Cu- und Feoc-freier Lösung handeln.

Die punktiert gezeichnete Kurve, welche die tatsächlichen Verhältnisse zum Ausdruck bringt, fällt auf der Strecke *ab* mit der ausgezogenen praktisch zusammen. Der Stoff K_2Cuo_2Feoc ist also der kaliumreichste, welcher auftritt, eine Reaktion $K_2Cuo_2Feoc + K_4Feoc = 2\,K_3CuoFeoc$ wird nicht beobachtet.

Rechts von *b* weicht dagegen die punktierte von der ausgezogenen ab. Eine vollständige gegenseitige Ausfällung der Komponenten scheint nur beim M.V. Cuo:Feoc = 2 zu erfolgen. Bei höheren M.Ven erscheint sofort Cuo in Lösung, erst wenig, dann mehr, so daß es sich hier um eine umkehrbare Reaktion

9a) $K_2Cuo_2Feoc + CuCl \rightleftharpoons KCuo_3Feoc + KCl$

handeln muß. Erst bei einem größeren Überschuß von CuCl, etwa beim M.V. $> 3{,}5$, liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion praktisch vollständig auf der rechten Seite, woraus folgt, daß der Reinstoff $KCuo_3Feoc$ nur bei Abwesenheit von KCl beständig sein kann.

Auch hier muß es sich um eine besondere Art der Umkehrbarkeit handeln, da $\frac{c_{CuCl_2}}{c_{KCl}}$ in der Lösung über dem Gemisch der beiden Stoffe, wie es auf der Strecke *b* bis *m* vorliegt, nicht konstant ist.

Da das N.V. nicht über 3 ansteigt, so folgt, daß ein weiterer Eintritt von Cuo in den Stoff $KCuo_3Feoc$ nach

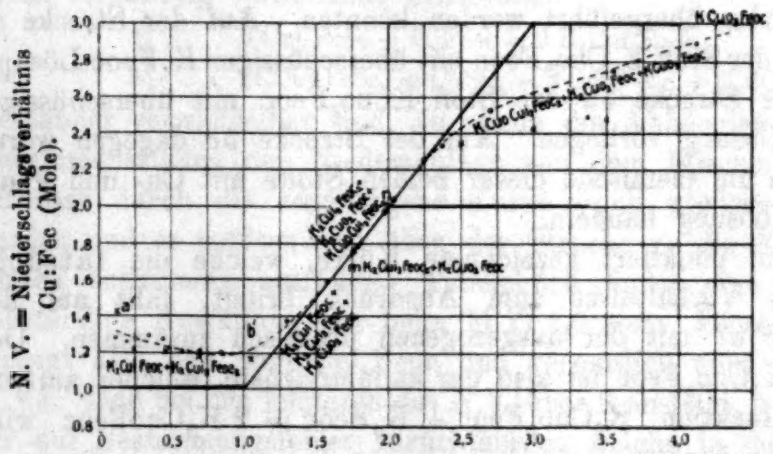
11) $KCuo_3Feoc + CuCl = Cuo_4Feoc + KCl$

nicht erfolgt.

Es wäre denkbar, daß die letztgenannte Verbindung Cuo_4Feoc bei der Einwirkung von überschüssigem CuCl auf die freie Ferrocyanwasserstoffsäure gebildet wird. Indessen lehren die Versuche der Übersicht 7, daß auch in diesem Falle die kupferreichste Verbindung $HCuo_3Feoc$ ist.

D. $CuCl + K_3Feic$ (Übersicht 8).

Fig. 4.



Wenn man, wie wir das bisher getan haben, annimmt, daß beim Vermischen von Cuprisalzen mit Ferrocyankalium sich wesentlich Ferrocyanide bilden, so ist, worauf im theoretischen Teil hingewiesen wurde, anzunehmen, daß auch beim Zusammenbringen von Cuprosalzen und Ferricyankalium Ferrocyanide entstehen, indem sich die Reaktion

1) $Cu' + Feic''' = Cu'' + Feoc$

abspielt.

Daß das in Wirklichkeit der Fall ist, geht schon ohne weiteres aus der Tatsache hervor, daß bei Einwirkung eines Überschusses von Cuprosalz auf Ferricyankalium in der über dem gebildeten Niederschlag verbleibenden Lösung Cuprisalz erscheint, obgleich die verwendete Cuprosalzlösung davon völlig frei war. Das ist eben nur denkbar, wenn in dem Niederschlag sich eine mindestens diesem äquivalente Menge Feoc befindet.

Ferner tritt bei Mischungen mit großem Überschuß von Feic Feoc in Lösung auf, ebenfalls ein Zeichen für das Stattfinden der Reaktion.

Schließlich erhalten wir bei einem Mischungsverhältnis Cuo:Feic > 10 einen weißen Niederschlag, welcher nur ein Cuproferrocyanid sein kann.

Die Deutung der durch die punktierte Kurve wiedergegebenen Versuchsergebnisse vereinfacht sich wesentlich, wenn wir den beim Mischen von Cuprochlorid und Ferricyankalium sich abspielenden Gesamtvorgang in mehrere Teile zerlegen.

Wir nehmen also an, daß beim Vermischen von Kupferchlorür und Ferricyankalium stets zunächst die Reaktion

$$1) \qquad Cu^{\cdot} + Feic''' \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + Feoc''''$$

praktisch vollständig erfolgt und dann erst die Niederschlagsbildung vor sich geht. Es leuchtet dann ein, daß, in welchen Mengenverhältnissen man $Cu^{\cdot}$ und $Feic'''$ auch mischen mag, $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Feoc''''$ stets in äquivalenten Mengen auftreten müssen. Wir können dann weiter annehmen, daß diese beiden zunächst denselben Niederschlag bilden, wie wenn sie allein vorhanden wären, und daß dann auf diesen der Überschuß des angewandten $Cu^{\cdot}$ bzw. $Feic'''$ einwirkt und ihm seine endgültige Zusammensetzung verleiht.

Wir wissen nun aus den durch Fig. 1 zur Darstellung gelangten Verhältnissen, daß, wenn $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Feoc''''$ in äquivalenten Mengen aufeinander einwirken, durchaus nicht die Verbindung $K_2CuiFeoc$ mit dem N.V. 1, sondern ein kupferreicherer Niederschlag mit dem Verhältnis 1,2 entsteht, während K_4Feoc in Lösung bleibt. Ganz dasselbe muß nun auch eintreten, wenn $Cu^{\cdot}$ und $Feic'''$ in äquivalenten Mengen gemischt werden, weil diese beiden sich restlos nach 1) in $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Feoc''''$ verwandeln. Das trifft auch zu (Punkt *b'* der Kurve Fig. 4).

Nimmt man ein Mischungsverhältnis $CuCl:K_3Feic < 1$, so würde primär derselbe Körper entstehen, auf den dann das überschüssige K_3Feic zur Einwirkung gelangen könnte. Der angenähert parallel zur Abszissenachse erfolgende Verlauf auf der Kurve zeigt aber, daß der Niederschlag auch angenähert seine Zusammensetzung beibehält.

Wenn die Kurve ein wenig nach links ansteigt, so hat das wahrscheinlich folgenden Grund.

Mischen wir CuCl mit überschüssiger K_3Feic-Lösung, so treten zwar, wie gesagt, stets äquivalente Mengen $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Feoc^{\prime\prime\prime\prime}$ auf, aber bei der Art und Weise, wie hier verfahren wurde, in immer mehr sinkender Konzentration, je größer der Überschuß von $Feic^{\prime\prime\prime}$ genommen wird.

Mischen wir 40 ccm CuCl mit 60 ccm K_3Feic ($^1/_{10}$-mol. Lösungen), so entstehen in 100 ccm 40 $Cu^{\cdot\cdot}$ und 40 $Feoc^{\prime\prime\prime\prime}$ (ausgedrückt in n/10-Pmgt.); mischen wir dagegen 10 ccm CuCl und 90 ccm K_3Feic ($^1/_{10}$-mol. Lösungen), so entstehen in 100 ccm rund 10 $Cu^{\cdot\cdot}$ und 10 $Feoc^{\prime\prime\prime\prime}$ (ausgedrückt in $^1/_{10}$-Pmgt.). Im letzten Falle kommen also die Komponenten zwar auch in äquivalenter, aber in geringerer Konzentration zur Niederschlagsbildung. Da nun der Niederschlag ein Gemisch von $K_2CuiFeoc$ und $K_2Cui_3Feoc_2$ darstellt, welches mit dem K_4Feoc der Lösung nach

$$K_2Cui_3Feoc_2 + K_4Feoc \rightleftharpoons 3\,K_2CuiFeoc$$

im Gleichgewicht steht, so ist zu erwarten, daß beim Verdünnen der Gleichgewichtslösung oder, was dasselbe ist, bei Einwirkung der Komponenten in verdünnterer Lösung das Gleichgewicht mehr links liegt, also mehr von dem Körper $K_2Cui_3Feoc_2$ gebildet wird.

Daß es sich auf dem Stück $a'b'$ der Kurve um Cupriferrocyanide handelt, die nach voraufgehender Verwandlung

$$1)\quad Cu^{\cdot} + Feic^{\prime\prime\prime} = Cu^{\cdot\cdot} + Feoc^{\prime\prime\prime\prime}$$

entstanden sind, lehrt noch folgende interessante Tatsache.

Wenn alles Fec im Niederschlag nur als Feoc vorhanden ist, dann muß nämlich das bei der Reaktion aus der Lösung verschwundene Feic äquivalent dem angewandten Kupfer sein. Denn nur so viel $Feic^{\prime\prime\prime}$ kann dann verschwinden, wie nach der Gl. 1) reagiert. Dies gilt natürlich nur für die Fälle, wo nach der Niederschlagsbildung noch Feic in Lösung ist.

Daß dies zutrifft, lehrt die Übersicht 10 (S. 101).

Während über den Niederschlägen links von b' sich Feic und Feoc in Lösung befinden, trifft man in b' selbst nur noch Feoc, was durchaus mit unserer Deutung der Erscheinungen in Einklang steht.

Der Verlauf der Kurve rechts von b' gibt die Verhält-

nisse wieder, welche obwalten, wenn wir auf den in *b'* vorliegenden Niederschlag CuCl einwirken lassen. Über diesem – einem Gemisch von $K_2CuiFeoc + K_2Cui_3Feoc_2$ — befindet sich, wie erwähnt, K_4Feoc in Lösung mit ihm im Gleichgewicht. Setzen wir dazu CuCl, so muß nach den Ergebnissen der Fig. 3 K_4Feoc als K_2Cuo_2Feoc gefällt werden. Indem dabei Feoc aus der Lösung verschwindet, erleidet das Gleichgewicht

5) $$K_2Cui_3Feoc_2 + K_4Feoc \rightleftharpoons 3\,K_2CuiFeoc$$

dieselbe Verschiebung wie bei einer Verdünnung, d. h. $K_2CuiFeoc$ wandelt sich nach 5) ← in $K_2Cui_3Feoc_2$ um, das N.V. Cu:Fec steigt und das durch Cu· gefällte Feoc'''' wird wieder in Lösung ergänzt; indessen wird seine im Gleichgewicht vorhandene Konzentration nicht etwa konstant bleiben, sondern abnehmen in dem Maße, wie in dem Niederschlag $K_2Cui_3Feoc_2$ über $K_2CuiFeoc$ an Menge überwiegt. Denn wie aus Fig. 1 folgt, handelt es sich um eine umkehrbare Reaktion, deren Gleichgewicht nicht allein von der Konzentration des K_4Feoc, sondern auch von der Zusammensetzung des Niederschlages in dieser Weise abhängt. Aus Fig. 1 geht nun hervor, daß bei einem N.V. 1,5 kein Feoc mehr in Lösung ist, wo dann die Verbindung $K_2Cui_3Feoc_2$ allein vorliegt.

So wird denn also durch CuCl das bei *b'* vorhandene Gleichgewicht der Reaktion 5) von rechts nach links verschoben. Das aus $K_2Cui_3Feoc_2 + K_2CuiFeoc$ bestehende Gemisch ändert sich mehr und mehr zugunsten des ersten Stoffes, indem sich ihm mehr und mehr K_2Cuo_2Feoc beigesellt. Dieser letztgenannte Stoff muß auf Grund von Fig. 3 hier gebildet werden, da, solange Feoc'''' noch in Lösung, d. h. die Umwandlung 5) ← noch nicht vollendet ist, Cu· stets einem Überschuß von Feoc'''' gegenübersteht.

Von *b'* ausgehend, haben wir es also nach rechts über eine gewisse Strecke mit Gemischen von $K_2CuiFeoc + K_2Cui_3Feoc_2 + K_2Cuo_2Feoc$ zu tun. Je weiter man nach rechts geht, um so mehr verschwindet $K_2CuiFeoc$, indem K_2Cuo_2Feoc an seine Stelle tritt, bis schließlich bei einem bestimmten Punkt nur noch ein Gemisch von $K_2Cui_3Feoc_2 + K_2Cuo_2Feoc$ vorliegt.

Dieser Punkt, der mit *m* bezeichnet sei, läßt sich in folgender Weise bestimmen. Da bei sämtlichen Reaktionen

zwischen CuCl und K_3Feic — worauf schon hingewiesen wurde — stets Cu·· und Feoc'''' in äquivalenten Mengen entstehen müssen, so muß auf der ganzen Strecke von *b'* bis *m* Feoc im Niederschlag + Feoc in Lösung gleich bzw. äquivalent dem Cu im Niederschlag sein. Im Punkte *m* selbst verschwindet eben Feoc in der Lösung, in ihr ist weder Cu noch Feoc, also es fällen sich die Komponenten vollständig; mithin muß in diesem Punkte Cui im Niederschlag gleich Feoc im Niederschlag sein. Das trifft nun zu, wenn die Zusammensetzung die folgende ist:

1 Mol $K_2Cui_3Feoc_2$ +
1 Mol K_2Cuo_2Feoc,

also bei einem N.V. und M.V. Cu:Fec = 1,66. In der Tat ist (nach Übersicht 8) bei einem M.V. 1,58 noch ein wenig Feoc in Lösung, bei einem M.V. 1,78 nicht mehr.

Die Fortsetzung der punktierten Kurve von *m* nach rechts veranschaulicht die Einwirkung von Cu· auf das Gemisch $K_2Cui_3Feoc_2 + K_2Cuo_2Feoc$. Denn da erst rechts von *m* Feoc aus der Lösung verschwunden ist, kann nun auch Cu· erst auf den Niederschlag einwirken. Da zunächst weder Cu· noch Cu·· in Lösung auftritt, kann es sich auch zunächst nur um eine vollständig verlaufende Reaktion und um keine Verdrängung von Cui durch Cuo aus dem Niederschlag handeln.

Für die Existenz einer Verbindung Cuo_4Feoc hat die Fig. 3 keine Anhaltspunkte gegeben, und da der Vorgang

9 a) $K_2Cuo_2Feoc + CuCl \rightleftharpoons KCuo_3Feoc + KCl$

umkehrbar ist, so kann es sich nur um die Reaktion

12) $K_2Cui_3Feoc_2 + CuCl = KCuoCui_3Feoc_2 + KCl$

handeln. Ist diese beendet, so liegt ein Gemisch von $K_2Cuo_2Feoc + KCuoCui_3Feoc_2$ mit einem M.V. Cu : Fe = 2 (Punkt *n*) vor.

In welcher Weise nun bei noch größerem M.V. das CuCl auf dieses Gemisch einwirkt, läßt sich schwer sagen. Jedenfalls tritt eine Verdrängung von Cui im Niederschlag erst oberhalb eines M.V. 2,23 auf, da erst dann Cu·· in der Lösung erscheint, und zwar nach einer umkehrbaren Reaktion, da von da ab auch Cu' in Lösung vorhanden ist.

Das N.V. scheint die Zahl 3 nicht zu überschreiten. Diese wird indessen erst bei einem M.V. > 10 erreicht, und da dann die Niederschläge weiß werden, so ist zu schließen,

daß das CuCl schließlich sämtliche Verbindungen in $KCuo_3Feoc$ überführt.

Aus diesen Betrachtungen folgt, daß beim Vermischen von CuCl und Ferricyanid für gewöhnlich keine einheitlichen Stoffe, sondern Gemische gebildet werden. Einzig und allein, wenn man einen sehr großen Überschuß von CuCl nimmt, etwa Ferricyanid in Kupferchlorürlösung tropft, entsteht eine Verbindung annähernd konstanter Zusammensetzung, und zwar merkwürdigerweise ein weißes Cuproferrocyanid, $KCuo_3Feoc$.

Da es sich bei den Reaktionen zwischen Cupri- und Ferrocyanion einerseits und Cupro- und Ferricyanion andrerseits um die umkehrbare Reaktion

1) $Cu'' + Feoc'''' \rightleftharpoons Cu' + Feic'''$

handelt, so werden, ob man nun von den Stoffen rechts oder links in der Gleichung ausgeht, stets alle vier Ionenarten in der Lösung auftreten, und es besteht deshalb von vorneherein die Möglichkeit für die Bildung von

Cupriferrocyaniden,
Cupriferricyaniden,
Cuproferrocyaniden,
Cuproferricyaniden,
Cuprocupriferrocyaniden,
Cuprocupriferricyaniden,
Cuproferroferricyaniden,
Cupriferroferricyaniden.

Nach unseren Ergebnissen bilden sich beim Zusammentreffen äquivalenter Mengen Cu'' und $Feoc''''$ oder Cu' und $Feic'''$ wesentlich $K_2CuiFeoc + K_2Cui_3Feoc_2$. Bei steigerndem Überschuß an Cu' geht von diesen zunächst $K_2CuiFeoc$ in K_2Cuo_2Feoc, dann $K_2Cui_3Feoc_2$ in $KCuoCui_3Feoc_2$ und schließlich beide in $KCuo_3Feoc$ über.

Cupriferricyanid, Cui_3Feic_2, bildet sich dabei nicht, sondern nur aus Cu'' und $Feic'''$. Die Löslichkeit der festen Verbindungen, denen wir begegnet sind, steigt demnach in folgender Reihenfolge.

$K_2Cui_3Feoc_2$, $K_2CuiFeoc$, K_2Cuo_2Feoc, $KCuoCui_3Feoc_2$, $KCuo_3Feoc$, Cui_3Feic_2. Der Unterschied zwischen der Löslichkeit von Cui_3Feic_2 und den beiden Cupriferrocyaniden muß ein ziemlich beträchtlicher sein, da selbst ein großer Über-

schuß an Feic‴ letztere nicht in erstere umwandelt. Verbindungen, in denen gleichzeitig Ferricyan als anionischer und einwertiges Kupfer als kationischer Bestandteil enthalten ist, scheinen nicht existenzfähig zu sein.

V. Zusammenfassung.

1. Es wurde ein vollständiger Überblick gegeben über die Zusammensetzung sämtlicher, beim Mischen von Lösungen des Kupfersulfats, des Kupferchlorürs (bzw. Kupferchlorürchlorkaliums und der Kupferchlorürchlorwasserstoffsäure), des Ferrocyankaliums, (der Ferrocyanwasserstoffsäure) und des Ferricyankaliums entstehenden Niederschläge für die verschiedensten Mischungsverhältnisse, und festgestellt, daß diese in der Mehrzahl der Fälle keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemische vorstellen.

2. Als einheitliche Verbindungen können aufgefaßt werden die

Niederschläge aus	Bei einem Mischungsverhältnis Cu:Fec	Mit einem Niederschlagsverhältnis Cu:Fec	Als	Farbe
$CuSO_4 + K_3Feic$	bei sämtlichen	1,5	Cui_3Feic_2	grünbraun
$CuCl(KCl) + K_4Feoc$	< 2	2	K_2Cuo_2Feoc	weiß
„	$> 3{,}5$	3	$KCuo_3Feoc$	weiß
$CuSO_4 + K_4Feoc$	1,5	1,5	$K_2Cui_3Feoc_2$	braun
„	$> 2{,}7$	2	Cui_2Feoc	braun
„	$< 0{,}2$	1	$K_2CuiFeoc$	braun, gelb werdend
$CuSO_4 + H_4Feoc$	> 2	2	Cui_2Feoc	braun
„	$< 0{,}6$	1,5	$H_2Cui_3Feoc_2$	braun
$CuCl(KCl) + K_3Feic$	> 10	3	$KCuo_3Feoc$	weiß

3. Über die Natur der bei anderen Mischungsverhältnissen fallenden Gemische werden Vermutungen ausgesprochen und begründet.

4. Kupfersulfat und Ferrocyankalium fällen sich gegenseitig vollständig bei einen M.V. Cu:Fec = 1,5, Kupfersulfat und Ferrocyanwasserstoffsäure bei einen M.V. 2.

5. An Hand theoretischer Überlegungen wird vorausgesetzt, daß der Niederschlag, der beim Mischen äquivalenter

Lösungen von Cupri- und Ferrocyanion erhalten wird, dieselbe Zusammensetzung haben müsse, wie der aus äquivalenten Lösungen von Cupro- und Ferricyanion entstandene. Nach den Versuchsresultaten trifft das auch zu.

6. Die Ergebnisse beziehen sich, streng genommen, nur auf etwa $^1/_{10}$-molare Lösungen der Mischungskomponenten und bringen keine Aussage über den etwaigen Wassergehalt der Niederschläge.

Stuttgart, November 1911, Institut für Elektrochemie und Technische Chemie.

Erwiderung auf die Bemerkung von H. Staudinger über die Autoxydation von Trichloräthylen;

von

E. Erdmann.

[Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle a/S.]

Herr H. Staudinger[1]) hat der Meinung Ausdruck gegeben, daß ich erst durch seine Darlegungen zu der theoretischen Erklärung meiner Versuche über Autoxydation von Trichloräthylen[2]) gekommen sei. Wenn dies richtig wäre, würde ich es selbstverständlich in meiner Mitteilung gesagt haben.

Der Vortrag Staudingers auf der Naturforscherversammlung in Karlsruhe gab allerdings den Anlaß zu der längst beabsichtigten Veröffentlichung meiner mit F. W. Patzschke angestellten Versuche. Meine theoretische Anschauung über die experimentellen Ergebnisse der Arbeit stand indessen seit Jahren fest und ist auch schriftlich von mir im Sinne meiner letzten Veröffentlichung aufgezeichnet worden, kurz nach einer Unterredung, die ich in Florenz mit meinem verstorbenen Bruder über diesen Gegenstand hatte (Frühjahr 1909).

---

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 330. [2]) Das. [2] 85, 78.

Patzschkes Dissertation ist infolge meiner Überlastung mit Berufsarbeiten einige Jahre liegen geblieben, ohne von mir in der Form, wie ich sie auch nach der theoretischen Seite vertrete, veröffentlicht zu werden. Hätte Herr Staudinger trotz dieser — wie ich gerne zugebe — langen Verzögerung meine Veröffentlichung abgewartet, oder hätte er etwa vor seinem Vortrage mich wissen lassen, daß er meine und meines Schülers experimentellen Versuche deuten wolle, so würde er über meine Anschauung genau dasselbe erfahren haben, was ich nachher in dieser Zeitschrift veröffentlicht habe. Auf meine Ansichten über Autoxydation sind die klassischen Arbeiten von Traube, Engler, Bodländer, Manchot von Einfluß gewesen, nicht aber die Arbeiten von H. Staudinger, da ich die Veröffentlichungen dieses jüngeren Kollegen über den gleichen Gegenstand gar nicht gekannt habe.

Im übrigen freue ich mich, daß wir beide selbständig zu einer gleichen Auffassung der Anlagerung von molekularem Sauerstoff gelangt sind. Ein Prioritätsstreit darüber ist müssig, da es sich hier nur um Anwendung eines Gedankens über den Autoxydationsprozeß handelt, den andere, namentlich auch Julius Meyer[1]), bereits früher ausgesprochen haben.

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 278 (1905).

Berichtigung.

„Band 85, S. 341, 16. Zeile von oben ist die Formel: CH≡S.OH zu ändern in CH=S.OH."

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

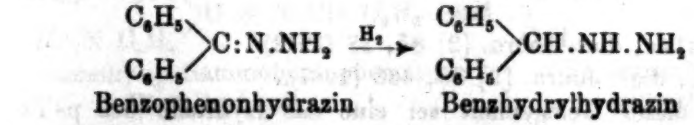
117. Über die Reduktion der Ketonhydrazine und Ketazine des Tetramethyl-p-diaminobenzophenons und Fluorenons;

von

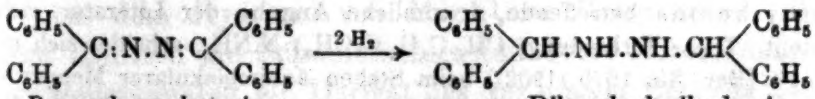
Theodor Curtius und **Karl Kof.**[1])

Von Ketonhydrazinen und Ketazinen sind bisher nur die Verbindungen des Benzophenons in bezug auf ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel durch Darapsky[2]) untersucht worden.

Mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung lieferte Benzophenonhydrazin (Diphenylmethylenhydrazin) primäres Benzhydrylhydrazin, während aus Benzophenonketazin (Bisdiphenylazimethylen) symm. Dibenzhydrylhydrazin erhalten wurde:

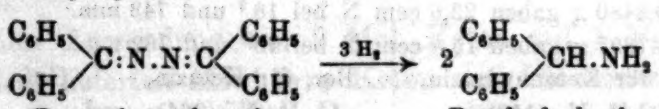


Benzophenonhydrazin — Benzhydrylhydrazin



Benzophenonketazin — symm. Dibenzhydrylhydrazin.

Bei der Reduktion des Benzophenonketazins in saurer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig entstand neben Benzpinakon, $(C_6H_5)_2C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$, und Ammoniak primäres Benzhydrylamin:



Benzophenonketazin — Benzhydrylamin.

Ein sekundäres Amin, das man nach Analogie mit dem

---

[1]) Vgl. Karl Kof, „Über die Reduktion der Ketonhydrazine und Ketazine des Tetramethyldiaminobenzophenons und Fluorenons". Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von J. Hörning.

[2]) Dies. Journ. [2] **67**, 112, 164 (1903).

Verhalten der aromatischen Aldazine[1]) hätte erwarten sollen, wurde dabei nicht erhalten.

Um diese Reaktionen auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, haben wir eine Reihe weiterer Ketone nach gleicher Richtung hin untersucht.

Wider Erwarten gelang es indessen bei dem nächsten Homologen des Benzophenons, dem p-Tolylphenylketon[2]), $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_5$, nicht, das zugehörige Ketonhydrazin darzustellen; bei zahlreichen Versuchen — Erhitzen des Ketons mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 150°—160° mit und ohne Zusatz von absolutem Alkohol, sowie bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid oder Baryumoxyd — wurde stets das Keton unverändert zurückerhalten.[3])

Ein gleiches, negatives Ergebnis wurde bei einem Keton der hydroaromatischen Reihe, dem Campher, erhalten. Das aus letzterem durch mehrstündiges Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 170°—180° entstehende, dicke Öl lieferte beim Verdunsten der alkoholischen Lösung farblose, lange Nadeln von unangenehmem Geruch und vom F. P. 43°; diese

---

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 85, 38 (1912).

[2]) Elbs, dies. Journ. [2] 35, 466 (1887).

[3]) Bei dieser Gelegenheit sei eine das Hydrazin des p-Tolylmethylketons betreffende, irrtümliche Angabe der Literatur richtig gestellt. Diese Verbindung, $CH_3.C_6H_4.C(CH_3):N.NH_2$, scheidet sich nach Sorge [Ber. 35, 1070 (1902)] beim Stehen äquimolekularer Mengen des Ketons und Hydrazins in alkoholischer Lösung in prachtvollen, gelben Nadeln ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 131°—132° schmelzen. Wie Herr August Darapsky gelegentlich anderer Versuche fand, stellt der so entstehende Körper nicht das Ketonhydrazin, sondern das Ketazin, $CH_3.C_6H_4.C(CH_3):N.N:C(CH_3).C_6H_4.CH_3$, dar:

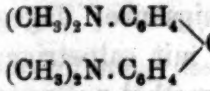
I. 0,2691 g gaben 0,8048 g CO_2 und 0,1846 g H_2O.
0,2480 g gaben 23,6 ccm N bei 18° und 743 mm.
II. 0,1697 g gaben 15,8 ccm N bei 18° und 762 mm.

	Ber. für Ketonhydrazin, $C_9H_{12}N_2$ (148):	Ber. für Ketazin, $C_{18}H_{20}N_2$ (264):	Gef.: I.	II.
C	72,97	81,82	81,57	— %
H	8,11	7,57	7,62	— „
N	18,92	10,61	10,69	10,74 „ .

Die Substanz schmilzt in reinem Zustande erst bei 136° und wird am besten durch mehrstündiges Erhitzen von p-Tolylmethylketon (2 Mol.) und Hydrazinhydrat (1 Mol.) unter Zusatz von absolutem Alkohol in der Bombe auf 140° dargestellt.

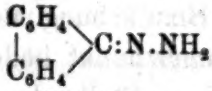
waren aber stickstofffrei und stellten vermutlich ein Gemisch isomerer Camphene dar, die gegen 50° schmelzen und durch die reduzierende Wirkung des Hydrazins entstanden sein dürften.

Dagegen hatten Versuche mit Tetramethyl-p-diaminobenzophenon (Michlers Keton) und Fluorenon, das sich vom Benzophenon nur durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, den gewünschten Erfolg. Beide Ketone lieferten beim Erhitzen mit äquimolekularen Mengen Hydrazinhydrat im Rohr auf höhere Temperatur die zugehörigen Ketonhydrazine,



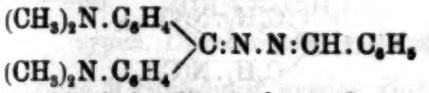
Tetramethyl-p-diaminobenzophenonhydrazin.

und



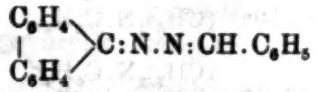
Fluorenonhydrazin.

Diese zeigen ein dem Benzophenonhydrazin analoges Verhalten; gleich letzterem kondensieren sie sich leicht mit Benzaldehyd zu Benzalverbindungen,



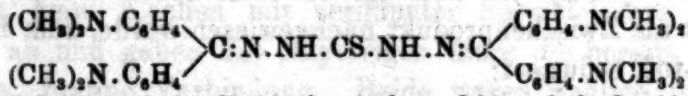
Tetramethyl-p-diaminobenzophenonbenzalhydrazin

und



Fluorenonbenzalhydrazin.

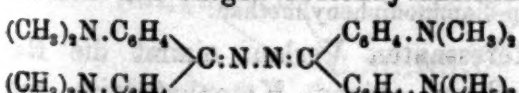
Aus dem Hydrazin von Michlers Keton wurde ferner durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein Derivat des vor einiger Zeit von Stollé und Bowles[1]) beschriebenen Thiocarbohydrazids,



Di[tetramethyl-p-diaminobenzophenon]thiocarbohydrazid,

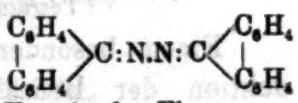
erhalten.

Unter Anwendung von 2 Mol. Keton auf 1 Mol. Hydrazinhydrat lieferten Michlers Keton und Fluorenon die entsprechenden Ketazine, die ferner auch durch Erhitzen der Ketone mit obigen Ketonhydrazinen erhalten wurden,



Ketazin von Michlers Keton

und

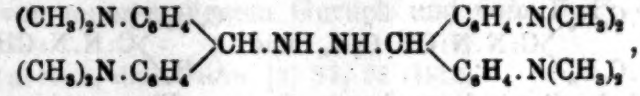


Ketazin des Fluorenons.

[1]) Ber. 41, 1099 (1908).

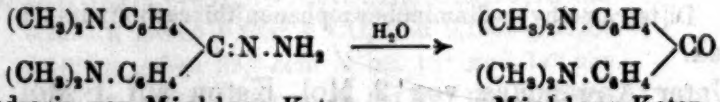
Dagegen gelang es nicht, das Ketazin von Michlers Keton, analog dem des Benzophenons[1]), aus dem Hydrazin mittels Jod in alkoholischer Lösung darzustellen.

Bei der Reduktion des Hydrazins von Michlers Keton mit Natriumamalgam oder noch besser Aluminiumamalgam wurde neben Ammoniak eine Verbindung erhalten, die zunächst mit dem von Graebe[2]) aus Auramin durch Reduktion dargestellten Leukauramin, $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.NH_2$, identisch zu sein schien. Mit dieser Annahme standen nicht nur die bei der Analyse gefundenen Zahlen im Einklang, sondern die Substanz zeigte auch die für Leukauramin charakteristische, schöne Blaufärbung beim Lösen in Essigsäure; dagegen lag der Schmelzpunkt bedeutend höher, und mit salpetriger Säure entstand an Stelle des erwarteten Tetramethyl-p-diaminobenzhydrols, $[(CH_3)_2N.C_6H_4]CH.OH$, eine stickstoffhaltige, braune Verbindung vom Charakter der Nitrosamine. Die nähere Untersuchung ergab, daß in dem Reduktionsprodukt des Hydrazins von Michlers Keton das symm. Dihydrazin,

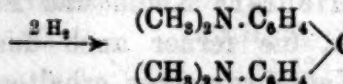


vorliegt.

Reduziert man dagegen das Hydrazin von Michlers Keton in saurer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig, so erhält man außer Ammoniak einen Kohlenwasserstoff, das Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethan; das Ketonhydrazin wird dabei zunächst hydrolysiert und das so entstehende Keton, das in der Tat als Zwischenprodukt nachgewiesen wurde, zum Kohlenwasserstoff reduziert:



Hydrazin von Michlers Keton — Michlers Keton

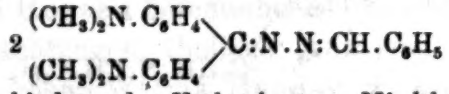


Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethan.

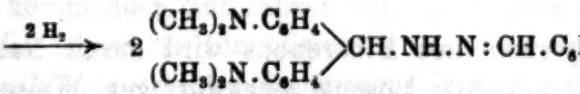
Einen besonders interessanten Verlauf nimmt die Reduktion der Benzalverbindung obigen Ketonhydrazins mit

[1]) Curtius u. Rauterberg, dies. Journ. [2] 44, 198 (1891).
[2]) Ber. 20, 3265 (1887).

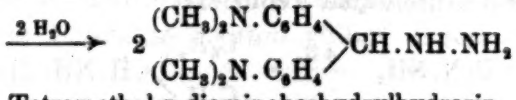
Natriumamalgam in alkoholischer Lösung. Unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome erhält man hierbei ein Hydrazon; dieses spaltet mit verdünnter Salzsäure Benzaldehyd ab, von dem so entstehenden primären Tetramethyl-p-diaminobenzhydrylhydrazin treten aber sofort zwei Moleküle unter Abspaltung von einem Molekül Hydrazinsalz zu symm. Di[tetramethyl-p-diaminobenzhydryl]hydrazin zusammen:



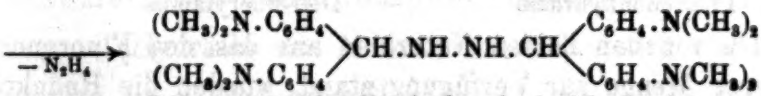
Benzalverbindung des Hydrazins von Michlers Keton



Benzalverbindung des Tetramethyl-p-diaminobenzhydrylhydrazins

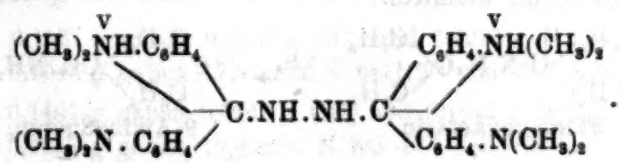


Tetramethyl-p-diaminobezhydrylhydrazin



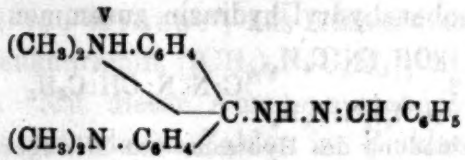
symm. Di[tetramethyl-p-diaminobenzhydryl]hydrazin.

Diese Verbindung erwies sich als völlig identisch mit dem nach dem vorigen durch Reduktion des Hydrazins von Michlers Keton unmittelbar erhaltenen Produkt; offenbar wandelt sich auch dort das zunächst entstehende primäre Hydrazin spontan in das symm. sekundäre Hydrazin um. Beide Substanzen zeigten den gleichen F. P. 285°, beide spalteten beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydrazinsalz ab und gaben mit salpetriger Säure die bereits früher erwähnte, braune Verbindung. Beide waren endlich in Eisessig mit blauer Farbe löslich; in dieser Lösung dürfte unter Übertragung der von Graebe[1]) für das blaue Leukauramin aufgestellten Formel ein Körper von folgender Konstitution enthalten sein:



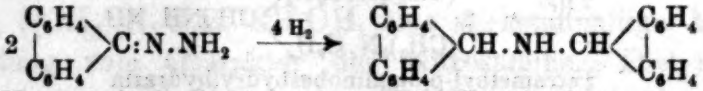
[1]) Ber. 20, 3268 (1887)..

Dieselbe Verbindung scheint auch bei der Reduktion des Ketazins von Michlers Keton mit Zinkstaub und Eisessig zu entstehen, indem auch hier intermediär Blaufärbung auftritt. In analoger Weise dürfte in der gleichfalls blauen, essigsauren Lösung der Benzalverbindung des Tetramethyl-p-diaminobenzhydrylhydrazins ein Körper



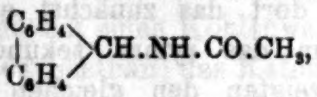
anzunehmen sein.

Das Hydrazin des Fluorenons wird durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung merkwürdiger Weise zu Di-9-fluorylamin und Ammoniak reduziert:



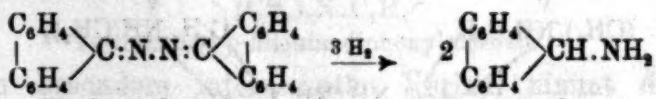
Fluorenonhydrazin — Di-9-fluorylamin.

Da von den beiden Ketazinen nur das des Fluorenons in größerer Menge zur Verfügung stand, wurden die Reduktionsversuche nur mit diesem durchgeführt. Mit Natriumamalgam lieferte dasselbe indessen harzige Produkte, aus denen sich keine einheitliche Verbindung isolieren ließ, während mit Zinkstaub und Eisessig Monoacetyl-9-aminofluoren,



erhalten wurde.

Die Ketonhydrazine und Ketazine des Michlerschen Ketons und Fluorenons wurden neuerdings auch von Wieland und Roseeu[1]), sowie von Staudinger und Kupfer[2]) beschrieben und nach anderer Richtung hin untersucht. Bei dieser Gelegenheit haben Wieland und Roseeu Fluorenonketazin gleichfalls mit Zinkstaub und Eisessig reduziert und so 9-Aminofluoren erhalten:



Fluorenonketazin — 9-Aminofluoren.

[1]) Ann. Chem. 381, 229 (1911).
[2]) Ber. 44, 2207, 2211 (1911).

Offenbar geht unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen — mehrstündiges Kochen des Ketazins in reinem Eisessig mit Zinkstaub — das auch hier zunächst entstehende 9-Aminofluoren in obige Acetylverbindung über. Letztere wurde inzwischen auf anderem Wege von J. Schmidt und Stützel[1]) dargestellt, die aber den Schmelzpunkt beträchtlich höher fanden. Da bei einigen der neuerdings auch von Wieland und Roseeu beschriebenen Verbindungen die beiderseitigen Beobachtungen ähnliche Abweichungen zeigten, hat Fräulein stud. chem. Wilma Bender im hiesigen Institut die in Frage kommenden Substanzen nochmals sehr sorgfältig dargestellt und ferner zur Identifizierung des aus Fluorenonketazin erhaltenen Monoacetyl-9-aminofluorens letzteres auch nach den Angaben von J. Schmidt und Stützel aus Fluorenonoxim bereitet; beide Produkte zeigten völlige Übereinstimmung.

Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethylenhydrazin
(Hydrazin des Michlerschen Ketons),

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N.C_6H_4\\(CH_3)_2N.C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C{:}N.NH_2\ .$$

10 g Michlers Keton, 4 g Hydrazinhydrat und 1 ccm absoluter Alkohol werden im geschlossenen Rohr ungefähr 5 Stunden lang auf 170°—180° erhitzt. Das Rohr zeigt beim Öffnen keinen oder nur wenig Druck. Das Produkt ist eine harte, zitronengelbe, strahlig-krystalline Masse. Durch Umkrystallisieren aus heißem, absolutem Alkohol unter Zusatz von wenig Benzol erhält man hell-schwefelgelbe Krystalle, die nach dem Waschen mit Äther schon ziemlich rein sind. Ausbeute: 90%.

Zur Analyse wurde die Substanz noch ein- bis zweimal aus heißem absoluten Alkohol umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet. F.P. 150°.

I. 0,1331 g gaben 0,3537 g CO_2 und 0,0954 g H_2O.
0,1045 g gaben 17,6 ccm N bei 15° und 764 mm.

II. 0,1407 g gaben 0,3746 g CO_2 und 0,1013 g H_2O.
0,1137 g gaben 19,4 ccm N bei 17° und 760 mm.

---

[1]) Ber. 41, 1250 (1908).

	Ber. für $C_{17}H_{22}N_4$ (282):	Gef.: I.	II.
C	72,34	72,48	72,61 %
H	7,80	7,96	8,00 „
N	19,86	19,84	19,81 „ .

Die Verbindung wurde neuerdings auf gleichem Wege von Wieland und Roseeu[1]) dargestellt.

Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethylenhydrazin ist löslich in Methylalkohol und Aceton, schwer löslich in Ligroin, Äther sowie in kaltem Alkohol; in heißem Alkohol ist es ziemlich, in Benzol, Chloroform, Eisessig oder verdünnten Mineralsäuren leicht löslich. Fällt man die saure Lösung sofort mit Ammoniak, so erhält man die Verbindung unverändert zurück. Die alkoholische Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen.

Spaltung mit Säuren: Durch konzentrierte Schwefelsäure wird das Hydrazin des Michlerschen Ketons schon in der Kälte in seine Komponenten gespalten. Schüttelt man die mit Wasser verdünnte Lösung mit Benzaldehyd, so erhält man Benzaldazin. Mit Ammoniak scheidet sich aus der sauren Lösung andererseits das Keton aus; F. P. 172°.

0,8840 g wurden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die gelbe Lösung in Eiswasser gegossen und die Flüssigkeit vorsichtig mit Benzaldehyd ausgeschüttelt.

Ber. für $C_{17}H_{22}N_4$:	Gef.:
1 Mol Benzaldazin 0,6522	0,5954 g.

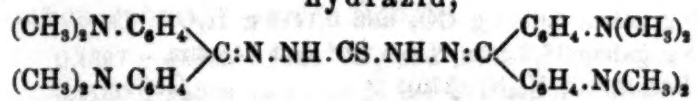
Einwirkung von Halogenen: Läßt man zu der mineralsauren Lösung des Hydrazins Bromdampf treten, so nimmt dieselbe eine schöne rote Farbe an, die bei weiterer Einwirkung des Halogens in tiefes Kornblumenblau mit metallischem Schimmer übergeht. Aus der Lösung scheiden sich beim Stehen die Farbstoffe aus; man kann sie abfiltrieren, in Alkohol lösen und daraus wieder mit Wasser fällen. Der rote Stoff bildet trocken ein braunrotes, der blaue ein dunkelgrünes Pulver.

Ganz ähnlich wie gegen Brom verhält sich die alkoholische Lösung des Hydrazins gegen Jod; auch hier entsteht schließlich ein dunkles Pulver, das man aus Chloroform, worin es

[1]) Ann. Chem. 381, 232 (1911).

sich mit intensiv roter Farbe löst, in schwarzblauen, mikroskopischen Krystallen, die grünen Metallglanz aufweisen, erhalten kann. Die Substanz erweichte bei 209° und schmolz gegen 240°.

Di[tetramethyl-p-diaminobenzophenon]thiocarbohydrazid,



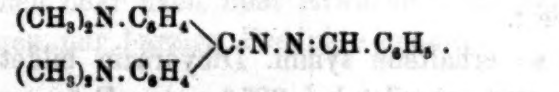
5 g Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethylenhydrazin werden mit ca. 3 g Schwefelkohlenstoff und 8—10 ccm Benzol im Wasserbade 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, bis Schwefelwasserstoff nur noch schwach durch Bleipapier wahrnehmbar ist. Schon während des Erhitzens scheiden sich aus der Lösung braune Nadeln aus, deren Menge beim Erkalten noch zunimmt. Man erwärmt dann noch einige Zeitlang ohne Kühler, um überschüssigen Schwefelkohlenstoff zu vertreiben, saugt ab und krystallisiert aus Chloroform um. Man erhält so zitronengelbe Nadeln vom F.P. 233°. Die Substanz ist in verdünnten Mineralsäuren löslich.

0,2244 g gaben nach Carius 0,0874 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{35}H_{42}N_8S$ (606):	Gef.:
S	5,28	5,35 %.

Kocht man das Hydrazin nicht genügend lange mit Schwefelkohlenstoff, so entsteht ein mikrokrystallines, zinnoberrot gefärbtes Pulver vom F.P. 222°, das einen zu hohen Schwefelgehalt aufweist.

Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethylenbenzalhydrazin,



Man verreibt 10 g fein gepulvertes Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethylenhydrazin mit 4,5 g Benzaldehyd in einer Porzellanschale und fügt zu der zähen, dunkelrot gefärbten Masse so viel Benzol, daß sie dünnflüssig wird. Durch vorsichtiges Erwärmen hält man die Flüssigkeit unter beständigem Rühren im Sieden und läßt das Benzol allmählich verdampfen. Die hinterbleibenden braunen bis ziegelroten Brocken werden fein

gepulvert, mit Wasser ausgekocht, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Substanz, die immer noch schwach nach Benzaldehyd riecht, wird mit wenig Alkohol unter Zusatz von etwas Benzol erwärmt, heiß abfiltriert und der Rückstand mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. F.P. 141°. Die Ausbeute beträgt bis 90%.

0,2240 g gaben 0,6368 g CO_2 und 0,1465 g H_2O.
0,1175 g gaben 16,2 ccm N bei 21° und 748 mm.

Ber. für $C_{24}H_{26}N_4$ (370):		Gef.:
C	77,84	77,53 %
H	7,03	7,27 „
N	15,13	15,44 „ .

Auch diese Verbindung wurde inzwischen von Wieland und Roseeu[1]) beschrieben.

Symm. Di[tetramethyl-p-diaminobenzhydryl]-hydrazin,

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N.C_6H_4\\(CH_3)_2N.C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH.NH.NH.CH<\!\!\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{matrix}.$$

10 g fein gepulvertes Hydrazin des Michlerschen Ketons werden in absolutem Alkohol suspendiert und mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 15 bis 20 Stunden lang gekocht. Man setzt nach und nach so viel Alkohol zu, daß das Volumen 200 ccm erreicht. Unter Entwicklung reichlicher Mengen Ammoniak löst sich das Hydrazin allmählich vollständig auf. Die fast entfärbte Flüssigkeit wird mit 30 ccm Wasser verdünnt und Kohlensäure eingeleitet. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, zur Entfernung des darin enthaltenen Natriumbicarbonats mit Wasser ausgelaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Benzol oder Chloroform umkrystallisiert.

Das so erhaltene symm. Dihydrazin bildet kleine, weiße Krystalle und schmilzt bei 285° unter Bräunung. In Eisessig löst es sich mit blauer Farbe auf. Aus dieser blauen Lösung bleibt es nach dem Verdunsten des Lösungsmittels farblos zurück. Durch Auflösen des Rückstandes in Eisessig kann die Färbung von neuem hervorgerufen werden. Auch in verdünnter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit blauer Farbe, die

[1]) Ann. Chem. 381, 232 (1911).

beim Stehen wieder verschwindet; beim Kochen der schwefelsauren Lösung scheidet sich Hydrazinsulfat ab.

Dir anfänglich farblose, benzolische Mutterlauge, welche beim Umkrystallisieren des Dihydrazins gewonnen wurde, bräunte sich sehr bald. Beim Abdestillieren des Benzols im Vakuum blieb ein braunes Harz zurück, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

I. 0,1367 g gaben 0,3826 CO_2 und 0,1050 g H_2O.
0,1160 g gaben 15,9 ccm N bei 20° und 750 mm.
II. 0,1171 g gaben 15,8 ccm N bei 19° und 754 mm.

	Ber. für $C_{34}H_{44}N_6$ (536):	Gef.: I.	II.
C	76,12	76,33	— %
H	8,21	8,53	— „
N	15,67	15,48	15,39 „ .

Besonders gut gelingt die Darstellung dieses Dihydrazins durch Reduktion mit amalgamiertem Aluminium[1]) in siedender ätherischer Lösung. Man hat nur nötig, von Zeit zu Zeit etwas Wasser zuzugeben, damit der Prozeß im Gange bleibt.

Das Dihydrazin wurde in Eisessig gelöst und Natriumnitrit unter Kühlung zugegeben. Aus dem gelb gefärbten Gemisch schied sich ein orangefarbiger, flockiger Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und in Benzol gelöst. Daraus fiel die Substanz wieder flockig aus. Sie schmolz unscharf gegen 180°. Diese Verbindung wurde nicht weiter untersucht.

Behufs Einführung von Säureradikalen in die beiden Imidogruppen des Dihydrazins wurde dasselbe in überschüssigem Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Benzolsulfochlorid in der Kälte gelöst; die Mischung färbte sich dabei dunkelblau. Nach längerem Stehen oder nach dem Erwärmen wurden aber aus diesen Lösungen nur harzige Produkte erhalten.

Tetramethyl-p-diaminobenzhydrylbenzalhydrazin,

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N.C_6H_4\\(CH_3)_2N.C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH.NH.N{:}CH.C_6H_5\,.$$

8—10 g der S. 121 beschriebenen Benzalverbindung des Hydrazins von Michlers Keton werden in 150 ccm absolutem

[1]) H. Wislicenus, Ber. 28, 1323 (1895); 29, 494 (1896).

Alkohol suspendiert und unter portionsweisem Zusatz von 3prozent. Natriumamalgam so lange am Rückflußkühler gekocht, bis die Flüssigkeit nur noch hellgelb gefärbt ist. Die Reduktion nimmt etwa 15 Stunden in Anspruch. Ammoniak spaltet sich dabei nicht ab. Größere Mengen als 8—10 g auf einmal zu verarbeiten, ist nicht zu empfehlen. Sobald die Lösung von den weißen Krystallnadeln des reduzierten Produktes dick breiig erfüllt ist, unterbricht man den Prozeß, dekantiert, saugt den Krystallbrei ab, wäscht mit absolutem Alkohol schnell nach und gibt die Waschflüssigkeit zur Mutterlauge. Letztere kann zur Reduktion einer neuen Portion von 10 g verwandt werden. Aus 50 g Benzalverbindung wurden so 35 g rohes Reduktionsprodukt erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 70%.

Zur Reinigung wird das Reduktionsprodukt mit Wasser gewaschen und dann mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so glänzende, farblose Nadeln, welche bei 143° schmelzen. Die anfangs farblose Lösung in Alkohol oder Benzol färbt sich beim Stehen rot. In Eisessig löst sich die Substanz mit blauer Farbe.

0,1327 g gaben 0,3762 g CO_2 und 0,0904 g H_2O.
0,1277 g gaben 16,9 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Ber. für $C_{24}H_{28}N_4$ (372):	Gef.:
C	77,42	77,32 %
H	7,53	7,57 „
N	15,05	15,18 „ .

Verhalten gegen Mineralsäuren: Durch Einwirkung von Säuren auf Tetramethyl-p-diaminobenzhydrylbenzalhydrazin wird nicht nur Benzaldehyd, sondern auch Hydrazinsalz abgespalten unter Bildung von symm. Di[tetramethyl-p-diaminobenzhydryl]hydrazin. Zu diesem Zweck wird die Benzalverbindung in kalter verdünnter Salzsäure gelöst und der abgespaltete Benzaldehyd mit Benzol ausgeschüttelt. Kocht man dagegen mit stärkeren Mineralsäuren oder leitet man Wasserdampf durch die Lösung, um den Benzaldehyd zu entfernen, so erhält man nur harzige Produkte.

35 g des Benzalhydrazins werden mit 300 ccm Wasser, 20 ccm konzentrierter Salzsäure und 15 ccm Benzol 12 Stunden lang auf der Maschine zur Emulsion geschüttelt. Nachdem

sich die Benzollösung, die den abgespaltenen Benzaldehyd enthält, von der übrigen Flüssigkeit gesondert hat, trennt man im Scheidetrichter. Die wäßrige, salzsaure Lösung ist vollkommen klar und bordeauxrot gefärbt, im auffallenden Lichte zeigt sie blauen Schimmer. Bei 16 mm Druck und 40°—50° destilliert wäßrige Salzsäure über; der Rückstand bildet ein braungrünes, dickes Öl. Ein Tropfen desselben zeigt, stark mit Wasser verdünnt, ein intensives Kornblumenblau. Mit Salpetersäure gibt die wäßrige Lösung keinen Niederschlag, während das gewöhnliche Benzhydrylhydrazin durch Salpetersäure gefällt wird.[1])

Man löst das Öl in Wasser auf und neutralisiert mit Ammoniak oder verdünnter Natronlauge; dabei scheidet sich ein harziger Niederschlag aus, der bei der Fällung Farbwandlungen durch blau, tief violblau, fleischrot, gelbweiß und braun zeigt. Das braune Harz wird abgepreßt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Durch Behandeln mit absolutem Alkohol geht ein Teil in Lösung; aus letzterer bilden sich beim Verdunsten nur mißfarbene Harze. Der Rückstand, der nach der Extraktion mit Alkohol hinterbleibt, ist grauweiß gefärbt und löst sich in heißem Benzol, woraus man ihn meist in kleinen, blaßrötlichen Krystallen erhält. Zum Zwecke weiterer Reinigung kann die Substanz aus Benzol oder Chloroform umkrystallisiert werden. In letzterem Mittel ist sie etwas löslicher. Die heiße Chloroformlösung ist mit absolutem Alkohol fällbar. Die Substanz ist frei von Chlor. In verdünnter Schwefelsäure löst sie sich auf, ohne daß Geruch nach Benzaldehyd wahrnehmbar ist. Im F.P., 285° unter vorhergehender Bräunung, und in ihren übrigen Eigenschaften stimmt die Substanz völlig überein mit dem, wie S. 122 beschrieben, durch Reduktion des Hydrazins von Michlers Keton erhaltenen symm. Di[tetramethyl-p-diaminobenzhydryl]hydrazin.

I. 0,1217 g gaben 0,3410 g CO_2 und 0,0920 g H_2O.
0,1475 g gaben 20,0 ccm N bei 20° und 760 mm.
II. 0,1212 g gaben 16,6 ccm N bei 20° und 750 mm.

	Ber. für $C_{34}H_{44}N_6$ (536):	Gef.: I.	II.
C	76,12	76,42	— %
H	8,21	8,40	— „
N	15,67	15,51	15,46 „ .

[1]) Darapsky, dies. Journ. [2] 67, 132 (1903).

Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethan,
$(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$.

Wird das Hydrazin des Michlerschen Ketons in mit Wasser verdünnter essigsaurer Lösung mit Zinkstaub erwärmt, so erfolgt zunächst Hydrolyse in Keton und Hydrazinsalz. Unterbricht man den Prozeß, läßt erkalten und versetzt mit überschüssiger Natronlauge, so erhält man das Keton als hellgelbe Ausscheidung. Auch bei der Reduktion in stark essigsaurer Lösung kann man das Keton als Zwischenprodukt nachweisen.

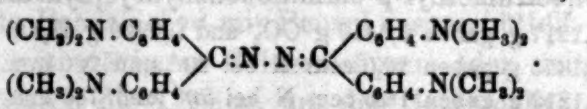
Bei anderen Versuchen wurde die essigsaure Lösung 15—20 Stunden lang am Rückflußkühler unter erneutem Zusatz von Zinkstaub gekocht. Die anfangs blutrote Flüssigkeit wandelte ihre Farbe nach grün, dann immer mehr und mehr nach gelb. Das Zink mit Schwefelwasserstoff zu fällen, erwies sich nicht als praktisch, da das Schwefelzink viel Substanz mit niederriß, die davon kaum durch Ausziehen mit Alkohol getrennt werden konnte. Besser wurde die Flüssigkeit mit Wasser stark verdünnt und mit Ammoniak neutralisiert. Es entstand so eine flockige Abscheidung, die frei von Zinkoxyd war und nach dem Trocknen auf Ton aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Dieser Körper zeigte alle Eigenschaften des bekannten Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethans.[1]) Die tafelförmigen Krystalle schmolzen bei 90° und gaben mit Permanganat deutlich Chinongeruch.

0,1225 g gaben 11,8 ccm N bei 14° und 760 mm.

	Ber. für $C_{17}H_{22}N_2$ (254):	Gef.:
N	11,02	11,33 %

In der gelb gefärbten Mutterlauge befinden sich stets noch kleine Mengen von Michlerschem Keton.

Ketazin des Michlerschen Ketons,



Man erhitzt entweder 10 g Hydrazin des Michlerschen Ketons mit 9,6 g Michlerschem Keton und 3 ccm absolutem Alkohol oder 10 g Michlersches Keton mit 0,9 g Hydrazin-

[1]) Nathanson und Müller, Ber. 22, 1882 (1889).

hydrat, ebenfalls unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol, 5 Stunden lang auf 170° im Bombenrohr. Über 200° darf die Temperatur nicht steigen, da sonst Zersetzung erfolgt, die sich durch starken Geruch nach Ammoniak bemerkbar macht.

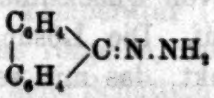
Der feste, braune Röhreninhalt wird fein gepulvert und mit wenig Alkohol wieder ausgekocht, zuletzt unter Zusatz von etwas Benzol, und der Rückstand einige Mal aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält so braunrote Krystallblättchen. Da etwa unverändert gebliebenes Ketonhydrazin sich ebenfalls in Benzol löst, bietet die Reinigung des Ketazins ziemliche Schwierigkeiten, so daß auch nach öfterem Umkrystallisieren der Schmelzpunkt etwas niedriger, bei 247°—250°, gefunden wurde, als der der ganz reinen Substanz. In Säuren löst sich das Ketazin mit roter Farbe. Beim Kochen der mineralsauren Lösung färbt sich die Lösung gelb, und es entsteht Hydrazinsalz. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Methylalkohol oder Aceton, unlöslich in Ligroin.

I. 0,1527 g gaben 0,4294 g CO_2 und 0,1062 g H_2O.
0,1492 g gaben 20,0 ccm N bei 16° und 765 mm.
II. 0,1438 g gaben 19,8 ccm N bei 19° und 762 mm.

	Ber. für $C_{34}H_{40}N_8$ (352):	Gef.: I.	II.
C	76,69	76,69	— %
H	7,52	7,72	— „
N	15,79	15,74	15,87 „ .

Leichter läßt sich obiges Ketazin durch Oxydation des Hydrazins in Xylollösung mit Quecksilberoxyd unter Zusatz von etwas Jod nach Wieland und Roseeu[1]) gewinnen. Ein so zum Vergleich dargestelltes Präparat zeigte den angegebenen F.P. 253°.

Diphenylenmethylenhydrazin (Fluorenonhydrazin),



Das nötige Fluorenon wurde nach Graebe und Rateanu[2]) aus käuflichem Fluoren, dem technischen Produkte, durch Oxy-

[1]) Ann. Chem. 381, 233 (1911). [2]) Ebenda 279, 258 (1894).

dation mittels Chromsäure dargestellt. Der Schmelzpunkt lag bei 79°, während reines Fluoren bei 84° schmilzt. Das Rohprodukt wurde destilliert und die Fraktion 300°—345° aus Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Fluorenon wurde zur Kondensation benutzt, ohne Rücksicht auf etwa noch beigemengte Kohlenwasserstoffe.

10 g Fluorenon wurden mit 4 g Hydrazinhydrat und 1 ccm absolutem Alkohol 5 Stunden lang in der Bombe im Wasserbade erhitzt. Der feste Rohrinhalt wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei etwa entstandenes Ketazin ungelöst bleibt. Letzteres entsteht in größerer Menge, wenn man bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Fluorenon die Temperatur über 100° steigen läßt.

Wie Wieland und Roseeu[1]) fanden, wird Fluorenonhydrazin schon bei ganz kurzem Erwärmen der Komponenten auf dem Wasserbade erhalten.

I. 0,1129 g gaben 0,3335 g CO_2 und 0,0551 g H_2O.
0,1312 g gaben 16,5 ccm N bei 16° und 753 mm.
II. 0,1087 g gaben 0,3213 g CO_2 und 0,0528 g H_2O.
0,1053 g gaben 13,4 ccm N bei 19° und 752 mm.

	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2$ (194):	Gef.: I.	II.
C	80,41	80,56	80,61 %
H	5,16	5,42	5,39 „
N	14,43	14,52	14,47 „ .

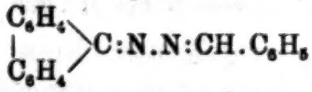
Diphenylenmethylenhydrazin bildet schwach gelb gefärbte Nadeln vom F.P. 149°. Die alkoholische Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. In verdünnten Mineralsäuren löst sich das Hydrazin auf, erleidet aber sofort Hydrolyse, indem das gelbe Fluorenon in Flocken ausfällt. Kocht man Fluorenonhydrazin mit Schwefelkohlenstoff, so scheidet sich nach dem Erkalten die ursprüngliche Substanz wieder aus.

Eine benzolische Lösung von Diphenylenmethylenhydrazin färbte sich auf Zusatz von Quecksilberoxyd rot. Dabei trat keine Gasentwicklung auf. Die Lösung hinterließ beim Verdunsten ein rotes Produkt, das mit verdünnter Schwefelsäure Gas entwickelte. Ein Teil dieser Substanz war in Alkohol löslich und krystallisierte daraus in lachsfarbenen Nadeln,

[1]) Ann. Chem. 381, 231 (1911).

welche bei 99° unter Zersetzung schmolzen und wohl das neuerdings von Staudinger und Kupfer[1]) näher untersuchte Diphenylenazomethylen darstellten; das übrige löste sich in Benzol und schied sich daraus als amorphes ziegelrotes Pulver ab, das bei 243° schmolz.

Diphenylenmethylenbenzalhydrazin,

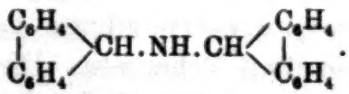


3 g Fluorenonhydrazin werden mit 2 g Benzaldehyd (berechnet 1,6 g) und etwas Benzol in einer Porzellanschale so lange erhitzt, bis das Benzol verdampft und der Geruch nach Benzaldehyd nur noch schwach wahrnehmbar ist. Es hinterbleibt ein zähflüssiges, gelbes Öl, das beim Abkühlen in Eis und Reiben mit einem Glasstabe plötzlich krystallinisch erstarrt. Das Benzalprodukt bildet orangerote, kurze Nadeln vom F. P. 91°—94° nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol. Löslich in Benzol und Alkohol, besonders beim Erwärmen, schwerer in Äther.

0,1084 g gaben 0,3379 g CO_2 und 0,0504 g H_2O.
0,1415 g gaben 12,8 ccm N bei 24° und 747 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{14}N_2$ (282):	Gef.:
C	85,11	85,01 %
H	4,96	5,17 „
N	9,93	9,97 „ .

Die Verbindung wurde inzwischen auch von Staudinger und Kupfer[2]) beschrieben, die den F. P. 82°—84° angeben.

Di-9-fluorylamin,  .

In einer starkwandigen Flasche mit Korkstopfen, durch dessen Bohrung ein S-förmig gebogenes Glasrohr führte, wurde eine Lösung von 4 g Fluorenonhydrazin in absolutem Alkohol mit 150 g 1prozent. Natriumamalgam 5 Stunden lang auf der Maschine bei gewöhnlicher Temperatur (20°) geschüttelt. Nach dieser Zeit hatte sich eine rotgelbe, nach Ammoniak riechende Flüssigkeit gebildet, die beim Schütteln an der Luft gelb, dann farblos wurde, nach längerem Stehen aber wieder ihre ursprüngliche rotgelbe Färbung annahm. Durch sofortiges

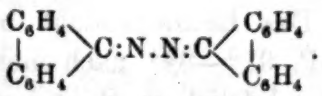
[1]) Ber. 44, 2207 (1911). [2]) Ebenda.

Eingießen dieser Lösung in kaltes Wasser wurde eine weiße Fällung erhalten. Letztere gab beim Umkrystallisieren aus Alkohol feine, gelbliche Nadeln von Di-9-fluorylamin, die bei 167° zu einem grünen Öl zusammenschmolzen.

I. 0,0544 g gaben 0,1803 g CO_2 und 0,0287 g H_2O.
0,0970 g gaben 3,5 ccm N bei 18° und 757 mm.
II. 0,1103 g gaben 3,8 ccm N bei 21° und 754 mm.

	Ber. für $C_{26}H_{19}N$ (345):	Gef.: I.	II.
C	90,43	90,39	— %
H	5,51	5,86	— „
N	4,06	4,15	3,89 „ .

Läßt man die reduzierte Lösung vor dem Eingießen in Wasser einige Zeitlang an der Luft stehen, so erhält man ein mehr rotbraunes, unreines Produkt.

Fluorenonketazin,  .

I. Darstellung aus Fluorenonhydrazin und Fluorenon. 5 g Fluorenonhydrazin werden mit 4,8 g Fluorenon und 1 ccm absolutem Alkohol im Druckrohr 5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Der braunrote, krystallinisch erstarrte Rohrinhalt wird wie im nächsten Versuch gereinigt.

II. Darstellung aus Fluorenon und Hydrazinhydrat. 10 g Fluorenon werden mit 1,2 g Hydrazinhydrat und 2 ccm absolutem Alkohol in der Bombe auf 150°—160° 5 Stunden lang erhitzt. Der Rohrinhalt besteht aus einem braunroten, derb-krystallinen Aggregat. Dasselbe zeigt einen leicht violetten Schimmer. Die Masse wird abgepreßt, fein gepulvert und mit Alkohol und etwas Benzol ausgekocht. Der dunkelrote, krystallinische Rückstand schmilzt bei 264°; seine Menge beträgt etwa 4,5 g. Das Rohprodukt wird durch öfteres Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Aus den benzolischen Mutterlaugen scheidet sich auf Zusatz von Alkohol nochmals Ketazin aus.

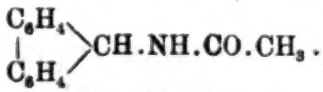
Fluorenonketazin bildet dunkel violettrote Krystalle vom F.P. 265°, die in Äther und in Alkohol unlöslich, in Benzol oder Chloroform leichter löslich sind. In verdünnten Mineralsäuren oder Alkalien ist das Ketazin auch in der Wärme unlöslich.

I. 0,1022 g gaben 0,3293 g CO_2 und 0,0440 g H_2O.
0,2506 g gaben 17,7 ccm N bei 19° und 746 mm.
II. 0,1462 g gaben 10,3 ccm N bei 18° und 750 mm.

	Ber. für $C_{26}H_{16}N_2$ (356):	Gef.: I.	II.
C	87,64	87,87	— %
H	4,49	4,78	— „
N	7,87	7,97	8,02 „ .

Zum Vergleich wurde das Ketazin auch nach Wieland und Roseeu[1]) aus Fluorenonhydrazin durch Oxydation mittels Jod dargestellt; der F.P. lag gleichfalls bei 265°, während Wieland und Roseeu 259° fanden.

Reduktion des Fluorenonketazins in saurer Lösung. Monoacetyl-9-aminofluoren,



5 g Fluorenonketazin werden fein gepulvert, mit 10 g Zinkstaub verrieben und in 100 ccm Eisessig, die sich in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben befinden, eingetragen. Man erhitzt nunmehr zum Sieden und fügt nach und nach weitere 10 g Zinkstaub hinzu. Der Prozeß nimmt ungefähr 10 Stunden in Anspruch. Die farblos gewordene Flüssigkeit wird filtriert und mit viel Wasser verdünnt, wobei Monoacetyl-9-aminofluoren sich in weißen Flocken abscheidet. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man weiße, äußerst feine, filzige Nadeln, die bei 260°—261° schmelzen; doch wird dieser F.P. erst nach wiederholtem Umkrystallisieren erreicht.

I. 0,1364 g gaben 0,4020 g CO_2 und 0,0700 g H_2O.
0,1284 g gaben 6,8 ccm N bei 13° und 772 mm.
II. 0,1058 g gaben 5,9 ccm N bei 18° und 766 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{13}ON$ (223):	Gef.: I.	II.
C	80,72	80,38	— %
H	5,83	5,70	— „
N	6,28	6,36	6,49 „ .

Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunktserhöhung in Benzollösung bestimmt.

I. 0,1605 g gaben in 37,68 g Benzol 0,048° Erhöhung.
II. 0,2166 g gaben in 37,68 g Benzol 0,067° Erhöhung.

[1]) Ann. Chem. 381, 231 (1911).

	Ber. für $C_{15}H_{13}ON$:	Gef.: I.	II.
M	223	231	223

Die Verbindung erwies sich als völlig identisch mit einem nach den Angaben von J. Schmidt und Stützel[1]) aus Fluorenonoxim dargestellten Vergleichspräparat. Letzteres wurde aus dem bei der Reduktion des Oxims mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung entstehenden Gemenge von α- und β-9-Aminofluoren, ohne vorherige Trennung, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bereitet, da nach J. Schmidt und Stützel beide Isomere das gleiche Acetylderivat liefern. Dasselbe bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße, filzige Nadeln vom F.P. 260°—261°. Ein Gemisch mit der aus dem Ketazin erhaltenen Substanz schmolz bei der gleichen Temperatur.

Versuche, Fluorenonketazin in alkalischer Lösung zu reduzieren.

3 g fein zerriebenes Fluorenonketazin wurden in 80 ccm absolutem Alkohol suspendiert und mit 100 g 2prozent. Natriumamalgam auf dem Wasserbade am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis alles Ketazin in Lösung gegangen und die Flüssigkeit nur noch hellgelb gefärbt war. Nach dem Erkalten wurde stark mit Wasser verdünnt, wobei sich hellgelbe Flocken abschieden. Diese verwandelten sich aber schon beim Absaugen in ein gelbes Harz, das allmählich grün wurde. Beim Erwärmen des Harzes mit absolutem Alkohol entstand eine trübe Lösung, die sich erst durch öfteres Filtrieren klärte. Beim allmählichen Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich neben harzigen Produkten in geringer Menge hellgelbe, dendritisch ausgebildete Nadeln aus, die bei 173° zu einer grünen Masse zusammenschmolzen.

Amalgamiertes Aluminium und Wasser wirken auf Fluorenonketazin in alkoholischer Suspension auch bei langem Kochen nicht ein. In dem abfiltrierten Niederschlage befand sich unverändertes Ketazin, das von dem gebildeten Aluminiumhydroxyd mittels Benzol getrennt wurde.

---

[1]) Ber. 41, 1250 (1908).

118. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Cyankalium;

von

Hartwig Franzen.

In einer Abhandlung „Über die Bildung der Aminosäuren in den Pflanzen“[1]) habe ich, weiterbauend auf die Treubsche Hypothese, nach welcher die Aminosäuren in den Pflanzen nach der Cyanhydrinreaktion gebildet werden, gezeigt, wie sich die natürlich vorkommenden Aminosäuren in einfacher Weise aus den der Pflanze zur Verfügung stehenden Körpern aufbauen können. In Rücksicht auf diese Hypothese war es nun von Interesse zu untersuchen, wie sich speziell aliphatische Aldehyde, denn nur diese kommen für die Aminosäuresynthese in Betracht, gegenüber Cyaniden verhalten, wobei zunächst die Wechselwirkung zwischen Cyankalium und Formaldehyd in den Bereich der Untersuchungen gezogen wurde. Von vorneherein wurde erwartet, daß das Cyankalium neben besonderen Wirkungen auch einen kondensierenden Einfluß auf den Formaldehyd ausübt, daß Oxyaldehyde, welche dann weiteren Veränderungen unterliegen, entstehen. Kurzum, es wurden bei dieser Reaktion eine Reihe von Körpern, die auch in den Pflanzen vorkommen, erwartet. Wenn sich diese Erwartungen auch nicht vollständig erfüllt haben, so bietet die Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Cyankalium dennoch genug des Interessanten, um hier kurz mitgeteilt zu werden.

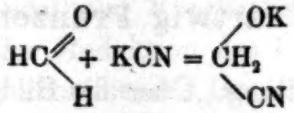
Die Einwirkung von Cyankalium auf aliphatische Aldehyde ist schon verschiedentlich untersucht worden. Eine ausführliche Literaturzusammenstellung habe ich in den Sitzungsberichten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, mathematisch-naturw. Klasse, Jahrgang 1910, 29. Abhandlung gegeben, sodaß es sich erübrigt, hier nochmals darauf einzugehen.

Was nun die Einwirkung von Cyankalium auf Form-

---

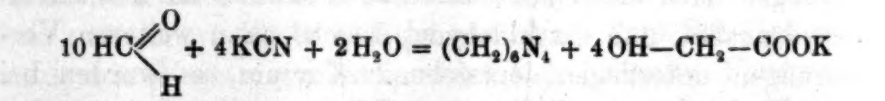
[1]) Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Jahrgang 1910, 9. Abhandlung.

aldehyd anbelangt, so war Löw[1]) der erste, der diese Reaktion untersuchte; er konnte aber eine Einwirkung nicht beobachten. Weiter hat dann G. Romijn[2]) diese Reaktion studiert. Er nimmt an, daß sich 1 Mol. Cyankalium und 1 Mol. Formaldehyd nach folgender Gleichung

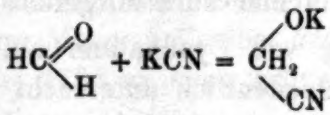


zusammenlagern, und glaubt, daß die Reaktion so glatt verläuft, um sie für Gehaltsbestimmungen von Formaldehydlösungen verwenden zu können.

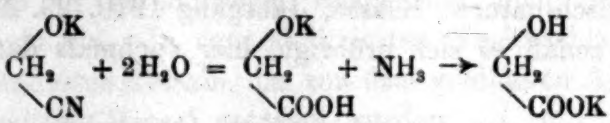
Etwas eingehender hat sich dann Leopold Kohn[3]) mit der Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Cyankalium beschäftigt. Als Reaktionsprodukte fand er ausschließlich, wenn er einen Überschuß von Formaldehyd anwandte, glycolsaures Kalium und Hexamethylentetramin. Eine nach seinen eigenen Angaben sorgfältige qualitative und quantitative Prüfung der Reaktion führte ihn zu der Überzeugung, daß die Umsetzung zwischen Formaldehyd und Cyankalium sich nach der Gleichung



vollziehe. Den Mechanismus dieser Reaktion denkt sich Kohn in folgender Weise. Zunächst addiert sich das Cyankalium an den Formaldehyd unter Bildung des Kaliumsalzes des Formaldehydcyanhydrins, analog der Annahme von Romijn



Dieses Kaliumsalz wird dann verseift, unter Bildung von glycolsaurem Kalium und Ammoniak



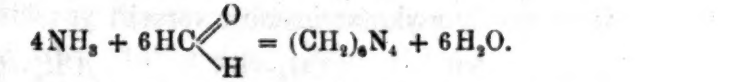
---

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 322 (1886).

[2]) Pharmaceutisch Weekblad, 33. Jaargang, N. 19.

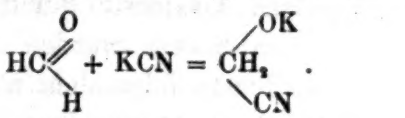
[3]) Mon. Chem. **20**, 903 (1899).

Das so gebildete Ammoniak verbindet sich dann mit überschüssigem Formaldehyd zu Hexamethylentetramin

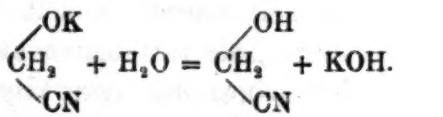


Kohn hat jedoch seine Auffassung durch keine einzige Analyse gestützt.

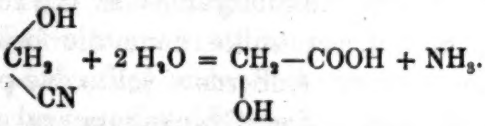
Während L. Kohn bei der Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Cyankalium als einziges Reaktionsprodukt die Glykolsäure aufzufinden vermochte, gelang es mir bis jetzt, neben Glykolsäure auch noch Triglykolamidsäure, Diglykolamidsäure und Glykokoll nachzuweisen. Die Entstehung dieser verschiedenartigen Körper hat man sich in folgender Weise zu denken. Zunächst verbindet sich, wie auch Romijn und L. Kohn annehmen, 1 Mol. Cyankalium mit 1 Mol. Formaldehyd zu dem Kaliumsalz des Glykolsäurenitrils



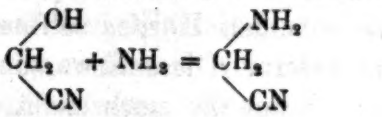
Dieses Kaliumsalz des Glykolsäurenitrils unterliegt nun der hydrolytischen Spaltung in Kaliumhydroxyd und Glykolsäurenitril



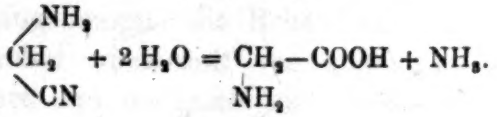
Durch das Kaliumhydroxyd wird nun ein Teil des Glykolsäurenitrils zu Glykolsäure und Ammoniak verseift



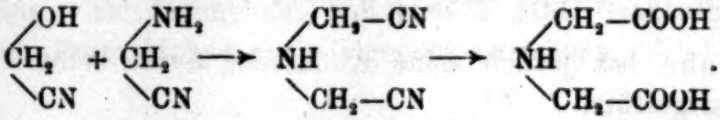
Das Ammoniak wirkt nun auf einen anderen Teil des Glykolsäurenitrils ein, unter Bildung von Aminoacetonitril



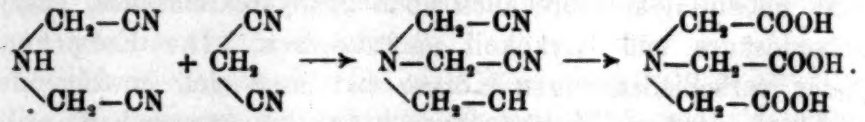
und dieses wird weiter zu Glykokoll verseift



Ein Teil des Aminoacetonitrils verbindet sich mit Glykolsäurenitril unter Bildung von Diglykolamidsäurenitril und dieses wird zur Diglykolamidsäure verseift



Ein Teil des Diglykolamidsäurenitrils wirkt auf Glykolsäurenitril ein und gibt Triglykolamidsäurenitril, welches zur Triglykolamidsäure weiter verseift wird



Diese Reaktionen sind ähnlich denen, welche Stadnikoff[1]) zur Bereitung von Iminodicarbonsäuren aus den salzsauren Aminosäureestern, Cyankalium und Aldehyden benutzte. Diese vier verschiedenen Säuren wurden durch einen ziemlich komplizierten Prozeß, der in folgendem näher beschrieben ist, voneinander getrennt; nach Abscheidung des Glykokolls blieb dann noch eine sirupöse Masse zurück, deren Zusammensetzung zu ermitteln, bisher noch nicht gelang.

Bei Beginn der Arbeit wurden in dem Reaktionsgemenge viel mehr Säuren erwartet, als tatsächlich aufgefunden worden sind. Außer der Glykolsäure und dem Glykoll wurden noch Serin und Glycerinsäure, Asparaginsäure und Äpfelsäure erwartet. Ein Teil des Formaldehyds sollte unter dem kondensierenden Einfluß des Kaliumcyanids in Glykolaldehyd überführt werden, und dieser sollte dann die beiden zuerst erwähnten Körper liefern. Außerdem sollte das primär gebildete Glykolsäurenitril durch das Cyankalium zu Äpfelsäurenitril kondensiert werden, oder es sollte sich das Glykolsäurenitril und Formaldehyd, der Halbaldehyd des Malonsäurenitrils, bilden, und diese beiden Körper sollten dann Äpfelsäure und Asparaginsäure liefern. Diese Erwartungen haben sich bisher noch nicht erfüllt; um die noch nicht aufgefundenen Säuren zu erhalten, wird man vielleicht andere Kondensationsmittel anwenden müssen.

---

[1]) Ber. 41, 4364 (1908).

960 g Cyankalium werden in 4 l Wasser gelöst und unter fortwährendem Rühren und Kühlen mit Eis 1200 ccm 38 prozent. Formaldehydlösung hinzutropfen gelassen, so daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Beim Stehen färbt sich das Gemenge allmählich hellgelb und nimmt einen intensiven Geruch nach Ammoniak an.

Allgemeiner Gang der Verarbeitung.

Nach dreitägigem Stehen wird das Reaktionsgemenge so lange mit gesättigter Bleiacetatlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt; dann wird noch so lange basische Bleiacetatlösung hinzugefügt, bis diese ebenfalls keinen Niederschlag mehr hervorruft. Die farblosen Bleisalze werden abgesaugt und gut mit Wasser nachgewaschen. I.

Die Filtrate von I werden mit Schwefelwasserstoff entbleit, vom Bleisulfid abfiltriert und im Vakuum bei niederer Temperatur auf ein Volumen von 2 l eingedampft. Die gelbbraune Flüssigkeit wird dann unter Kühlung mit Eis mit annähernd dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzt; hierbei scheidet sich der größte Teil des in der Flüssigkeit vorhandenen Kaliums als Kaliumchlorid aus. Von letzterem wird abfiltriert und die salzsaure Lösung im Vakuum eingedampft. Von Zeit zu Zeit wird von dem abgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert und dieses daraufhin untersucht, ob es organische Substanzen enthält. Zunächst scheidet sich reines Chlorkalium ab; weiterhin ein Gemisch von Chlorkalium, Chlorammonium und einer organischen Substanz. Die sämtlichen organische Substanz enthaltenden Krystallisationen werden vereinigt und im Vakuumexsiccator getrocknet. II.

Die Mutterlaugen von II werden nun im Vakuum zur Trockne eingedampft; es hinterbleibt eine gelbbraune zähe Masse. Diese wird mit absolutem Alkohol übergossen, Salzsäure eingeleitet und auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei geht ein Teil in Lösung, während Chlorkalium und Chlorammonium ungelöst zurückbleiben. Die von Chlorkalium und Chlorammonium abfiltrierte Lösung wird wieder im Vakuum zur Trockne eingedampft, die Behandlung mit Salzsäure und absolutem Alkohol wiederholt von ungelösten anorganischen Salzen abfiltriert und nochmals zur Trockne gebracht. Der

gelbbraune zähe Rückstand wird mit 1 l Wasser aufgenommen und durch die Lösung zur Verseifung der gebildeten Ester mehrere Stunden lang Wasserdampf eingeleitet, wobei dafür zu sorgen ist, daß das Volumen der Flüssigkeit sich nicht vergrößert. Beim Abkühlen scheidet sich eine große Menge eines krystallinen Körpers ab; von diesem wird abgesaugt und wiederum einige Stunden lang Wasserdampf hindurchgeleitet; bei längerem Stehen im Eisschrank scheidet sich dann unter Umständen noch eine zweite Krystallisation aus. Die beiden Krystallisationen werden vereinigt. III.

Die Mutterlaugen von III werden in einem Filtrierstutzen im siedenden Wasserbade erwärmt und unter fortwährendem Umrühren so lange Bleiglätte in Portionen von 100 g eingetragen, bis die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und die Mutterlaugen nach Hinzufügen von 300 g Bleiglätte so lange mit Wasserdampf behandelt, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagiert und bis etwas der Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat nur noch eine ganz schwache Trübung gibt. Durch die Behandlung mit Bleioxyd wird die Salzsäure als unlösliches Bleioxychlorid ausgefällt, das noch vorhandene Ammoniak zum größten Teile entfernt und die organischen Säuren in Bleisalze verwandelt; ein Teil der organischen Säuren geht als unlösliche Bleisalze in den Niederschlag. Die unlöslichen Bleisalze, die eine grauschwarze Farbe besitzen, werden abgesaugt und gut mit Wasser nachgewaschen. IV.

Das Filtrat von IV wird mit Schwefelwasserstoff entbleit, vom Bleisulfid abfiltriert und im Vakuum zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs ziemlich weit eingedampft. Dann wird zu ca. 500 ccm in Wasser gelöst und so lange basisches Zinkcarbonat unter Erwärmen eingetragen, als noch Aufbrausen stattfindet, und zum Schluß noch ein Überschuß von Zinkcarbonat hinzugefügt; das Ganze wird dann noch einige Stunden lang auf dem siedenden Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten die unlöslichen Zinksalze abgesaugt. V.

Das Filtrat von V wird mit Schwefelwasserstoff entzinkt, vom Zinksulfid abfiltriert und im Vakuum zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs bis zur Trockne eingedampft. Die rück-

ständige, fast farblose krystalline Masse wird mit 250 ccm absolutem Alkohol übergossen und ohne zu kühlen bis zur Sättigung Salzsäure eingeleitet; dann wird abgekühlt, wieder Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet und $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden einige Krystalle salzsauren Glycinesters eingeimpft und 2 mal 24 Stunden lang im Eisschrank stehen gelassen. Die nach dieser Zeit abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Mutterlaugen werden zur Trockne eingedampft, die Veresterung nochmals wiederholt, 2 Tage im Eisschrank stehen gelassen, die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit der ersten Krystallisation vereinigt. VI.

Das Filtrat von VI wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, der rückständige braune Sirup mit 250 ccm Wasser aufgenommen und unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange Bleiglätte eingetragen, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagiert und auf Zusatz von Silbernitrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nur noch eine schwache Trübung gibt. Dann wird von den unlöslichen Bleisalzen abfiltriert, das Filtrat mit 200 g Bleioxyd versetzt und so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagiert. Durch diese Behandlung wird die Salzsäure und Spuren noch vorhandenen Ammoniaks entfernt. Nach dem Abkühlen werden die unlöslichen Bleisalze abfiltriert und mit den ersten vereinigt. VII.

Das Filtrat von VII wird mit Schwefelwasserstoff entbleit, vom Bleisulfid abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft; es hinterbleibt eine grünliche Masse, die auch bei längerem Verweilen im Vakuumexsiccator keine Spur von Krystallisation zeigte. Dieser Rückstand, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt werden konnte, gibt nach dem Auflösen in Wasser mit Silbernitratlösung einen dicken farblosen käsigen Niederschlag; Quecksilberacetatlösung gibt ebenfalls einen farblosen, sehr feinen Niederschlag, auch durch Phosphorwolframsäure wird die Lösung gefällt.

Verarbeitung von I.

Der Bleiniederschlag, welcher aus einem Gemisch von Bleicarbonat, Bleicyanid und Bleisalzen organischer Säuren besteht, wird in Wasser fein suspendiert und in der Hitze so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis alles Blei in Bleisulfid übergeführt ist. Dann wird von dem Bleisulfid abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum ziemlich weit eingedampft; der sirupöse Rückstand wird in einer Glasschale im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure weiter eingedunstet, wobei das Ganze allmählich zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Große tafelförmige Krystalle, die sich in Wasser sehr leicht lösen und bei 78°—79° schmelzen.

Glykolsäure.

Um die in den Mutterlaugen eventuell noch vorhandene Glykolsäure zu gewinnen, werden sie mit Wasser verdünnt, längere Zeit mit einer Kupferhydroxydsuspension auf dem Wasserbade erwärmt, vom Ungelösten abfiltriert und die hellblaue Lösung der Kupfersalze im Vakuum bei niedriger Temperatur eingedampft; beim Eindampfen scheiden sich schwer lösliche blaue Kupfersalze ab, von denen von Zeit zu Zeit abfiltriert wird; zuletzt wird ganz zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aus dem Kolben herausgespült und gut mit Wasser nachgewaschen. Die schwer löslichen Kupfersalze werden vereinigt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Glykolsaures Kupfer.

0,6084 g gaben 0,2232 g CuO.
0,5906 g gaben 0,2182 g CuO.
0,6072 g gaben 0,2240 g CuO.

	Ber. für $C_4H_6O_6Cu$:	Gef.:		
Cu	29,77	29,31	29,52	29,48%

Die Mutterlaugen von dem glycolsauren Kupfer besitzen eine tief dunkelblaue Farbe; es zeigte sich, daß sie erhebliche Mengen von Schwefelsäure enthielten. Die Schwefelsäure hat sich jedenfalls in der Weise gebildet, daß ein Teil des bei der Zersetzung der Bleisalze durch Schwefelwasserstoff gebildeten Bleisulfids durch den atmosphärischen Sauerstoff zu Bleisulfat oxydiert und daß dieses dann durch weitere Einwirkung von

Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure und Bleisulfid zersetzt wird. — Um die eventuell in den leicht löslichen Kupfersalzen noch vorhandenen organischen Säuren zu gewinnen, werden sie in folgender Weise weiter verarbeitet. Die Lösung der Kupfersalze wird durch Schwefelwasserstoff entkupfert, vom Kupfersulfid abfiltriert und zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs im Vakuum ziemlich weit eingedampft; dann wird mit Wasser aufgenommen und in der Wärme so lange mit Baryumcarbonat behandelt, bis die Lösung keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr zeigt; nun wird vom Baryumsulfat abfiltriert und die Lösung so lange mit Bleiessig versetzt, als noch unlösliche Bleisalze ausfallen. Diese werden abfiltriert, gut mit Wasser nachgewaschen, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Bleisulfid abfiltrierte Lösung wird im Vakuum zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs ziemlich weit eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und in der Wärme mit Kupferhydroxydsuspension behandelt; die Lösung der Kupfersalze wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, die rückständigen Kupfersalze mit wenig Wasser aus dem Kolben herausgespült, abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Hellblaues, in kaltem Wasser schwer lösliches krystallines Kupfersalz.

Glykolsaures Kupfer.

0,7080 g gaben 0,2582 g CuO.

	Ber. für $C_4H_6O_6Cu$:	Gef.:
Cu	29,77	29,14 %.

Die Mutterlaugen der aus den leicht löslichen Kupfersalzen gewonnenen Bleisalze wurden ebenfalls auf die Anwesenheit von organischen Säuren untersucht. Beim Fällen der Bleisalze mit Bleiessig kann es sehr leicht vorkommen, daß etwas zu viel Bleiessig hinzugefügt wird, und in diesem Überschuß können sich dann Bleisalze wieder auflösen. Die Mutterlaugen werden mit Schwefelwasserstoff entbleit, vom Bleisulfid abfiltriert und im Vakuum sehr weit eingedampft, so daß die vorhandene Essigsäure sich auch mit verflüchtigt. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und in das Kupfersalz verwandelt; beim Eindampfen der Kupfersalzlösung hinterblieb nur eine sehr geringe Menge eines grünlichen Kupfersalzes, welches nicht näher untersucht wurde.

In den leicht löslichen Kupfersalzen ist also außer Schwefelsäure nur noch Glykolsäure vorhanden. Andere organische Säuren außer Glykolsäure können in dem gesamten Bleiniederschlag höchstens spurenweise vorhanden sein.

Verarbeitung von II.

II besteht aus einem Gemisch von Chlorkalium, Chlorammonium und einem organischen Körper. Zur Extraktion des organischen Körpers wird das trockne Gemisch so oft mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis der Rückstand beim Erhitzen nicht mehr verkohlt. Die alkoholischen Auszüge werden zur Trockne eingedampft, die rückständige krystalline Masse, welche noch ziemlich viel Chlorammonium enthält, mit Wasser aufgenommen und unter fortwährendem Durchleiten von Wasserdampf so lange mit Bleioxyd versetzt, bis kein Ammoniak mehr fortgeht und bis ein Tropfen der Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat nur noch eine schwache Trübung gibt. Nach dem Abkühlen werden die unlöslichen Bleisalze abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und in Wasser fein suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Bleisulfid befreite Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, der krystalline Rückstand mit wenig heißem Wasser aufgenommen und mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzt; beim Erkalten krystallisieren ziemlich große farblose Krystalle, die bei 200° zu sintern beginnen und unter heftiger Gasentwicklung bei 238° schmelzen. Salzsaure Diglykolamidsäure.

0,2478 g gaben 18,3 ccm N bei 20,5° und 757 mm.
0,9834 g gaben 0,8342 g AgCl.
1,0674 g gaben 0,8950 g AgCl.

	Ber. für $C_4H_8O_4NCl$:	Gef.:	
N	8,26	8,30	— %
Cl	20,91	20,76	20,73 „

Die Mutterlaugen von den unlöslichen Bleisalzen werden mit Schwefelwasserstoff entbleit und die vom Bleisulfid befreite Lösung zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs im Vakuum ziemlich weit eingedampft. — Da in den unlöslichen Bleisalzen ziemlich viel Diglykolamidsäure enthalten war, war zu vermuten, daß auch bei den löslichen Bleisalzen noch Diglykol-

amidsäure vorhanden sei. Diese wurde deshalb in Form ihres unlöslichen Zinksalzes abgeschieden. — Die im Vakuum eingedampfte Lösung wird mit Wasser aufgenommen, fein gepulvertes Zinkkarbonat eingetragen und einige Zeitlang Wasserdampf hindurchgeleitet. Dann wurden die unlöslichen Zinksalze abfiltriert, gut mit Wasser nachgewaschen, in Wasser fein suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Zinksulfid abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft; es hinterblieb eine farblose krystalline Masse, die aus Wasser umkrystallisiert wurde. Derbe, zu Drusen vereinigte Nadeln, die bei 232° unter heftiger Gasentwicklung schmolzen. Diglykolamidsäure.

0,2177 g gaben 20,0 ccm N bei 20° und 749 mm.
0,1751 g gaben 16,6 ccm N bei 20° und 751 mm.

	Ber. für $C_4H_7O_4N$:	Gef.:	
N	10,55	10,28	10,66 %.

Die von den unlöslichen Zinksalzen abfiltrierte Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff entzinkt, vom Zinksulfid abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft; es hinterblieb eine geringe Menge eines farblosen krystallinen Rückstandes, der ziemlich beträchtliche Mengen Asche enthielt. Dieser Aschengehalt rührt wahrscheinlich daher, daß auch beim Extrahieren mit Alkohol geringe Mengen von Kaliumchlorid in Lösung gehen. Der geringe Rückstand wurde nicht weiter untersucht.

In II ist also außer Diglykolamidsäure keine andere organische Säure oder höchstens Spuren einer solchen vorhanden.

Verarbeitung von III.

Die Krystalle werden aus Wasser unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert; es werden so derbe, farblose Nadeln, die teilweise zu Drusen vereinigt sind, erhalten. Beginnt bei 220° sich zu bräunen und schmilzt unter heftiger Gasentwicklung bei 241°—242°. Triglykolamidsäure.

0,1718 g gaben 0,2407 g CO_2 und 0,0792 g H_2O.
0,1594 g gaben 0,2219 g CO_2 und 0,0746 g H_2O.
0,1528 g gaben 11,7 ccm N bei 24° und 754 mm.
0,1803 g gaben 12,8 ccm N bei 20° und 753 mm.

	Ber. für $C_6H_9O_6O$:	Gef.:	
C	37,67	38,21	37,97 %
H	4,75	5,17	5,25 „
O	50,23	—	— „
N	7,35	8,47	8,17 „ .

Zur Charakterisierung der Triglykolamidsäure wurde noch die Spaltung mit Salzsäure ausgeführt. Erhitzt man Triglykolamidsäure längere Zeit mit konz. Salzsäure auf höhere Temperatur, so zerfällt sie, wie Heinitz[1]) nachgewiesen hat, in Diglykolamidsäure und Glykolsäure nach der Gleichung

$$N(CH_2-COOH)_3 + H_2O = NH(CH_2-COOH)_2 + OH-CH_2-COOH.$$

3 g Triglykolamidsäure wurden mit 15 ccm rauchender Salzsäure 8 Stunden lang auf 180°—195° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich in dem Rohr farblose Krystalle abgesetzt; diese wurden scharf abgesaugt, in wenig heißem Wasser gelöst und mit dem gleichen Volum konz. Salzsäure versetzt; die so erhaltenen farblosen Krystalle schmolzen bei 238°, unter heftiger Gasentwicklung. Salzsaure Diglykolamidsäure.

0,1965 g gaben 0,1672 g AgCl.

	Ber. für $C_4H_8O_4NCl$:	Gef.:
Cl	20,91	21,04 %.

Zur Gewinnung der freien Diglykolamidsäure wurde das Salz mit Alkohol und wenig Wasser bis zur Lösung gekocht; beim Erkalten krystallisierten derbe, farblose Krystalle der Diglykolamidsäure.

0,1542 g gaben 14,2 ccm N bei 12,5° uud 747,5 mm.

	Ber. für $C_4H_7O_4N$:	Gef.:
N	10,55	10,72 %.

10 g Triglykolamidsäure lösen sich in ca. 300 ccm siedendem Wasser; beim Erkalten auf Zimmertemperatur krystallisierten 7,2 g wieder aus. — Eine kalt gesättigte wäßrige Lösung von Triglykolamidsäure gibt mit Bleiessig auch bei längerem Stehen keinen Niederschlag; ebenso gibt eine kalt gesättigte wäßrige Lösung mit einigen Tropfen 10prozent. Silbernitratlösung am Anfang keinen Niederschlag; nach mehrstündigem Stehen scheiden sich allmählich zu Büscheln ver-

[1]) Lieb. Ann. 145, 49.

einigte, farblose Nadeln des zweifach sauren Silbersalzes, welches weiter unten beschrieben ist, aus. Ist die Triglykolamidsäure nicht ganz rein, so geben sowohl Silbernitratlösung als auch Bleiessig mit der kalt gesättigten wäßrigen Lösung sofort farblose flockige Niederschläge.

Zweifach saures Silbersalz.

$$N\begin{cases}CH_2-COOAg\\ CH_2-COOH\\ CH_2-COOH\end{cases}.$$

3 g Triglykolamidsäure werden in ca. 350 ccm siedendem Wasser gelöst und zu der heißen Lösung eine Lösung von 10 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser hinzugefügt; beim Erkalten krystallisiert das Silbersalz in farblosen, langen, glänzenden Nadeln aus.

0,1758 g gaben 0,1579 g CO_2 und 0,0503 g H_2O.
0,1975 g gaben 0,1802 g CO_2 und 0,0546 g H_2O.
0,2165 g gaben 0,1946 g CO_2 und 0,0595 g H_2O.
0,2414 g gaben 10,8 ccm N bei 15,5° und 734,5 mm.
0,2224 g gaben 9,5 ccm N bei 11,5° und 748 mm.
0,2028 g gaben 0,0734 g Ag.
0,2228 g gaben 0,0808 g Ag.

	Ber. für $C_6H_8O_6NAg$:	Gef.:		
C	24,16	24,59	24,94	24,51 %
H	2.71	3,21	3,10	3,08 „
O	32,21	—	—	— „
N	4,71	5,05	4,98	— „
Ag	36,22	36,14	36,26	— „ .

Das zweifach saure Silbersalz eignet sich besonders gut zur Charakterisierung der Triglykolamidsäure. Man braucht nur etwas der Säure in einem Reagenzglas in heißem Wasser zu lösen, etwas 10prozent. Silbernitratlösung hinzuzufügen, um beim Erkalten die charakteristischen langen Nadeln des Silbersalzes zu erhalten.

Verarbeitung von IV.

Bei der Behandlung der Mutterlaugen von der Triglykolamidsäure mit Bleioxyd läßt sich nach den vorausgegangenen Erfahrungen vermuten, daß die unlöslichen Bleisalze neben Bleioxychlorid auch diglykolamidsaures und triglykolamidsaures Blei enthalten würden; und zwar mußte sich hier der

größte Teil dieser Säuren ausscheiden, falls überhaupt noch erhebliche Mengen davon in der Lösung vorhanden waren. Auch mußten sich unter diesen unlöslichen Bleisalzen die Mengen von Glykolsäure vorfinden, die bei der ersten Bleifällung mit durchgeschlüpft waren.

Die Bleisalze werden in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat im Vakuum ziemlich weit eingedampft. Es scheidet sich allmählich eine farblose krystalline Substanz aus, die abgesaugt und mit halbverdünnter Salzsäure nachgewaschen wird; aus den Mutterlaugen wird bei weiterem Eindampfen eine zweite Krystallisation erhalten, die mit der ersten vereinigt wird. Der Körper wird aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Farblose Krystalle, die bei 238° unter heftiger Gasentwicklung schmelzen. Salzsaure Diglykolamidsäure.

Die Mutterlaugen von der salzsauren Diglykolamidsäure werden nun zur Entfernung der Hauptmenge der Salzsäure auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft, wobei ein schwarzbrauner Sirup, aus welchem sich nur wenig Krystalle abscheiden, zurückbleibt. Der Sirup wird mit wenig Wasser aufgenommen, wobei ein gelbgrauer krystalliner Körper ungelöst zurückbleibt; abgesaugt und aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Krystalle, die bei 240°—241° unter heftiger Gasentwicklung schmelzen. Triglykolamidsäure.

Die Mutterlaugen von der Triglykolamidsäure werden durch Behandlung mit der Kupferoxydsuspension in eine Lösung von Kupfersalzen verwandelt, um eventuell vorhandene Glykolsäure als schwer lösliches Kupfersalz zu gewinnen. Die Kupfersalzlösung wird auf dem Wasserbade eingedampft und von Zeit zu Zeit die ausgeschiedenen Krystallkrusten abfiltriert. Im ganzen wurden so 23 g schwer lösliche Kupfersalze gewonnen, in welchen, wie aus der Kupferbestimmung hervorgeht, glykolsaures Kupfer vorliegt.

0,5291 g gaben 0,1918 g CuO.

Ber.: Cu 29,77 Gef.: 28,96 %.

Die Mutterlaugen von dem glykolsauren Kupfer werden auf dem Wasserbade vollkommen zur Trockne eingedampft und nach dem Abkühlen mit wenig Wasser behandelt; hierbei

geht die Hauptmasse mit tief dunkelgrüner Farbe in Lösung, während ein Gemenge eines hellgrünblauen und eines tief dunkelblauen Kupfersalzes zurückbleibt. Abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet; Ausbeute 10 g. Das Salzgemisch läßt sich durch Schlämmen nur teilweise trennen. Dem Augenscheine nach liegt in dem tief dunkelblauen Salze diglykolamidsaures Kupfer und in dem hellgrünblauen Salze glykolsaures Kupfer vor. Schätzungsweise bestand das Gemisch aus $^1/_5$ diglykolamidsaurem und aus $^4/_5$ glykolsaurem Kupfer.

Die tief dunkelgrünen Mutterlaugen halten wohl zum größten Teil Kupferchlorid in Lösung. Sie werden mit Schwefelwasserstoff entkupfert und das Filtrat vom Kupfersulfid im Vakuum zur Trockne gebracht; es hinterblieb wenig eines dunklen Öles, welches kräftig die Schwefelsäurreaktionen gab und sich beim Verdünnen mit Wasser stark erwärmte, also wohl zum allergrößten Teile aus Schwefelsäure bestand.

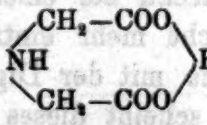
In IV ist also außer Triglykolamidsäure, Diglykolamidsäure und Glykolsäure kaum eine andere Säure enthalten.

Verarbeitung von V.

Die unlöslichen Zinksalze werden in Wasser suspendiert mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Zinksulfid abfiltriert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft; der Rückstand wird aus Wasser umkrystallisiert, wobei Krystalle von den Eigenschaften der Diglykolamidsäure erhalten werden.

V enthält außer Diglykolamidsäure keine anderen Säuren.

Diglykolamidsaures Quecksilber,



Da die noch nicht aufgeklärte Restmenge mit Quecksilberacetat einen schwer löslichen Niederschlag gibt und eine Trennung auf diesem Wege möglich erscheint, war es wünschenswert, das Verhalten der übrigen in dem Reaktionsgemenge vorhandenen Säuren gegenüber Quecksilberacetatlösung kennen zu lernen. Glykolsäure und Glykokoll geben auch in ziemlich konzentrierter Lösung mit Quecksilberacetat

keinen Niederschlag, Diglykolamidsäure und Triglykolamidsäure geben jedoch Niederschläge. Ein Quecksilbersalz der Triglykolamidsäure von der Zusammensetzung $Hg_3(C_6H_6O_6N)_2$ wurde schon von Kieseritzky[1]) durch Fällen einer wäßrigen Lösung von Triglykolamidsäure mit Merkurinitratlösung erhalten. Auch erhielt er durch Fällen einer wäßrigen Lösung von Diglykolamidsäure mit dem gleichen Reagenz einen Niederschlag, ohne jedoch das so gewonnene Quecksilbersalz zu analysieren.

Zur Darstellung des Quecksilbersalzes werden 2 g Diglykolamidsäure in $1^1/_2$ Liter siedendem Wasser gelöst und die heiße Lösung mit Quecksilberacetatlösung versetzt. Es entsteht sofort ein flimmernder farbloser Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzt; abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Feines, aus sehr kleinen Blättchen bestehendes krystallines Pulver.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldal.

1,2098 g verbrauchten 36,0 ccm n/10-H_2SO_4.
1,3206 g verbrauchten 39,4 ccm n/10-H_2SO_4.

	Ber. für $C_4H_5O_2NHg$:	Gef.:	
N	4,34	4,18	4,19 %.

Das Diglykolamidsaure Quecksilber ist sehr schwer löslich in Wasser — 0,1 g Säure in 100 ccm Wasser gibt sowohl in der Hitze als auch in der Kälte sofort einen Niederschlag; 0,05 g Säure in derselben Menge Wasser gibt in der Kälte sofort eine Trübung, während der Niederschlag in der Hitze nicht mehr auftritt, jedoch beim Erkalten erscheint; 0,02 g Säure in 100 ccm Wasser geben in der Kälte sofort eine schwache Trübung, während bei einem Gehalte von 0,01 g Säure eine Trübung nicht mehr eintritt. Ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigt die mit der Diglykolamidsäure isomere Asparaginsäure, jedoch scheint dieses Quecksilbersalz in der Hitze schwerer löslich zu sein als in der Kälte. Eine Lösung von 0,01 g Asparaginsäure in 100 ccm Wasser gibt in der Kälte sofort eine schwache opaleszierende Trübung und ebenfalls in der Hitze, jedoch ist hier die Trübung stärker. Eine Lösung von 0,005 g Asparaginsäure in derselben Menge Wasser

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 390.

gibt in der Hitze sofort eine deutliche Trübung, während sie in der Kälte erst bei einigem Stehen auftritt.

Verarbeitung von VI.

Die Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisiert; feine farblose Nadeln, die bei 144°—145° schmelzen.

Salzsaurer Glycinester.

0,1930 g gaben 17,9 ccm N bei 18,5° und 749 mm.

	Ber. für $C_4H_{10}O_2NCl$:	Gef.:
N	10,06	9,88 %.

Verarbeitung von VII.

Die unlöslichen Bleisalze wurden in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Bleisulfid abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft; es hinterblieb nur ein ganz geringfügiger Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde.

Ausbeuten.

Was nun die Ausbeuten an den einzelnen Säuren anbelangt, so wurden erhalten:

Glykolsäure 130 g,
Triglykolamidsäure 145 g,
Diglykolamidsäure 60 g,
Glykokoll 21 g.

Rechnet man die einzelnen Säuren auf Glykolsäurenitril über welchen Körper ja ihre Bildung erfolgt, um, so entsprechen sie 292 g Glykolsäurenitril, während sich 866 g berechnen; die Ausbeute beträgt also nur 33,70% der Theorie.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

XII. Über Halogenosalze des Tellurs;

von

A. Gutbier und **F. Flury.**

Im vorigen Jahre haben wir über den ersten Teil einer systematischen, die Halogenosalze des Tellurs betreffenden Untersuchung, die Herr H. Micheler auf unsere Veranlassung ausgeführt hatte, berichtet[1]) und die Fortsetzung dieser Arbeit in Aussicht gestellt. Nachdem nun Herr C. Ewald sich der Aufgabe unterzogen hat, die Versuche zu ergänzen und zu Ende zu führen, wollen wir die von ihm dargestellten Verbindungen hier ganz kurz[2]) beschreiben.

Von Hexahalogenotellureaten aromatischer Ammoniumverbindungen, mit denen sich die vorliegende Mitteilung hauptsächlich beschäftigt, sind bisher, soviel wir der uns zur Verfügung stehenden Literatur entnehmen können, nur die Chloro- und Bromosalze des Aniliniums, Pyridiniums und Chinoliniums, und zwar von Victor Lenher[3]), dargestellt worden. Wir besprechen diese älteren Forschungsergebnisse, die bestätigt wurden, mit denen von C. Ewald im experimentellen Teile.

Die Bereitung der Anlagerungsverbindungen erfolgte im allgemeinen wie die der früher beschriebenen so, daß man eine bestimmte Menge der halogenwasserstoffsauren, ihrem Gehalte nach bekannten Lösung von reinem Tellurdioxyd, in der die Verbindungen H_2TeCl_6 bzw. H_2TeBr_6 erhalten sind, mit abgewogenen und in verdünnter Halogenwasserstoffsäure gelösten Mengen des betreffenden Ammoniumhalogenids bei gewöhnlicher Temperatur reagieren ließ. Die tellurhaltige Flüssigkeit war

---

[1]) Dies. Journ. [2] 83, 145 (1911).

[2]) Betr. aller Einzelheiten wird auf die demnächst erscheinende Dissertation des Herrn C. Ewald verwiesen.

[3]) Americ. Chem. Soc. 22, 136 (1900).

immer im Überschusse vorhanden, und andererseits wurde dafür gesorgt, daß bei der Bildung der Reaktionsprodukte genügend viel Halogenwasserstoff zugegen war, damit die Abscheidung von telluriger Säure verhindert wurde. Die Erscheinungen, die sich bei der Bildung dieser Anlagerungsverbindungen abspielten, und die speziellen Arbeitsmethoden werden im experimentellen Teile kurz besprochen werden.

War schon die Darstellung der Halogenosalze des öfteren mit Schwierigkeiten verbunden, so erschien es zunächst fast aussichtslos, die Verbindungen durch Umkrystallisieren reinigen zu können. Sie erwiesen sich als sehr empfindlich gegen verdünnte Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure und konnten unzersetzt aus solchen Lösungen, die man, um überhaupt Abscheidungen zu erhalten, stark einkochen mußte, nicht zurückgewonnen werden. Denn diese Krystallisationen waren bedeutend unreiner als die ursprünglich ausgeschiedenen Substanzen, wurden schon beim Abfiltrieren trübe und waren nach kurzem Aufbewahren an der Luft mit einem Überzuge von telluriger Säure bedeckt und schon nach wenigen Stunden vollständig zersetzt. Es ergab sich, daß als einziges Lösungsmittel, aus dem sich die Anlagerungsverbindungen unzersetzt wieder ausscheiden würden, nur die entsprechende konzentrierte Halogenwasserstoffsäure Verwendung finden könnte. Da aber das Arbeiten mit diesen starken Säuren manche Übelstände mit sich bringt, wurden derartige Versuche nicht weiter ausgedehnt. Es wurde vielmehr ein Verfahren benutzt, dessen sich der eine von uns schon früher bei seinen Arbeiten über die Halogenosalze der Platinmetalle bei leicht zersetzlichen Substanzen oftmals mit Vorteil bedient hatte. Die beim Vermischen der gelösten Komponenten erhaltenen Abscheidungen — bei geeigneter Konzentration der Flüssigkeiten werden meist sofort oder doch nach kurzer Zeit Fällungen erhalten — wurden unter der Mutterlauge erhitzt und durch vorsichtigen Zusatz der entsprechenden verdünnten Halogenwasserstoffsäure, ev. einiger Tropfen Alkohol, zur klaren Lösung gebracht. Man überließ die Filtrate der freiwilligen Krystallisation, bzw. man impfte sie, wie im experimentellen Teile bei diesbezüglichen Versuchen angegeben werden wird, mit einem kleinen zurückbehaltenen Kryställchen. Auf diese Weise gelang es Herrn

C. Ewald auch, die Hexahalogenotellureate des Äthylendiammoniums sowie Propylendiammoniumhexabromotellureat in haltbarem Zustande zu bereiten, Verbindungen, deren Gewinnung Herr H. Micheler früher oft, aber immer vergeblich versucht hatte. Das entsprechende Chlorosalz des Propylendiammoniums konnte dagegen auch mit Hilfe dieses Verfahrens, das sonst nur noch bei der Bereitung des β-Naphthylammoniumhexachlorotellureats versagte, analysenrein nicht erhalten werden.

Die neu gewonnenen Halogenosalze zeichnen sich durch Glanz und prachtvolle Farbe aus. Die Chlorosalze sind gelb, lassen das Licht unter dem Mikroskope gelb durchscheinen und liefern beim Zerreiben gelbe Pulver. Die Bromosalze sind rot, scheinen rot durch und lassen sich zu roten Pulvern verreiben. Sie sind wasserfrei, zum größten Teile an der Luft beständig, entsprechen der allgemeinen Zusammensetzung $[R.H_3]TeHal_6$ und konnten lufttrocken analysiert werden.

Gegen Wasser zeigen alle diese Anlagerungsverbindungen das gleiche Verhalten wie die früher beschriebenen. Sie lösen sich in sehr geringen Mengen Wasser teils schon bei gewöhnlicher Temperatur, immer aber beim Erwärmen zu sehr schwach gelben, vielfach auch farblosen Flüssigkeiten auf und werden durch den geringsten Überschuß dieses Lösungsmittels schnell und vollständig unter Abscheidung von telluriger Säure zerlegt. Daß die Zersetzung der Chlorosalze schneller erfolgt als die der Bromoverbindungen, wurde auch hier wieder beobachtet.

Die Produkte sind, wie schon kurz erwähnt wurde, gegen die entsprechenden verdünnten Halogenwasserstoffverbindungen sehr empfindlich. Es entstehen wohl klare, aber nur schwach farbige, meist gelbliche Lösungen, die schon durch wenige Tropfen Wasser vollständig entfärbt werden, und bei Gegenwart eines Überschusses des Lösungsmittels auch direkt farblose Flüssigkeiten. Es tritt also hier bereits Zersetzung ein, bedingt durch den Wassergehalt der verdünnten Säuren. Kocht man solche Lösungen ein, so färben sie sich nach und nach tiefer; die Krystallisationen jedoch, die sich dann beim Abkühlen ausscheiden, sind, wie schon die Betrachtung der Produkte unter dem Mikroskope lehrt, nicht einheitlich. Das Verhalten derartiger Präparate an der Luft wurde oben schon geschildert.

96prozent. Alkohol ruft bei gewöhnlicher Temperatur weitgehende Zersetzung unter Abscheidung von telluriger Säure hervor. In der Siedehitze entstehen mit wenig Alkohol farblose bzw. ganz schwach gelbe, klare Lösungen.

Herr Professor Dr. H. Lenk war, wofür ihm auch an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen sei, wiederum so freundlich, die Präparate krystallographisch zu untersuchen. Wir verdanken ihm die im experimentellen Teile gebrachten diesbezüglichen Angaben und folgenden allgemeinen Bericht:

„Von den übersandten Tellureatpräparaten mußte ich bei der ersten Sichtung zunächst von Chlorosalzen die Äthylendiammonium-, Dimethyl- und Äthylanilinium- und die α-Picoliniumverbindung, von Bromosalzen die Äthylendiammonium-, Dimethylanilinium-, α-Picolinium-, Chinolinium-, Benzyl- und β-Naphthylammoniumverbindung ausscheiden, weil hiervon nur winzig feine, filzige, schuppige oder körnige Krystallaggregate vorlagen, deren Einzelindividuen sich ob ihrer Kleinheit selbst der mikroskopischen Untersuchung entzogen.

Leider ist es auch von den übrigen Krystallisationen wegen mangelhafter Ausbildung sowie sehr kleinen Dimensionen — gut entwickelte Kryställchen erreichen durchschnittlich nur wenige Zehntelmillimeter — in den meisten Fällen mit absoluter Sicherheit nicht bestimmbar, ob sie dem rhombischen oder dem monoklinen System angehören. Immerhin dürfte es als ein sehr bemerkenswertes Ergebnis der Untersuchung anzusehen sein, daß im Gegensatze zu den mir früher übersandten Platineaten, Irideaten und Osmeaten unter den vorliegenden Tellureaten keine einzige regulär krystallisierende Verbindung sich findet, daß sie vielmehr alle den auch bei jenen Salzen bereits konstatierten Typus von Täfelchen oder Leistchen mit bald mehr rhombischem, bald mehr monoklinem Habitus zeigen.

Vorbehaltlich näherer Untersuchungen an größeren Krystallen, die voraussichtlich in erster Linie von den Hexachlorotellureaten des Methylaniliniums, p-Toluidiniums, Xylidiniums-(1,2,4) und -(1,4,5), sowie des α-Naphthylammoniums, und von den Hexabromotellureaten des Methylaniliniums-, Xyli-

diniums-(1,2,4) und -(1,3,4), sowie des Pyridiniums zu erhalten sein dürften, möchte ich erklären

für rhombisch: Anilinium-, Methyl- und Diäthylanilinium-, o-Toluidinium-, Xylidinium-(1,2,4)-, Pyridinium- und Benzyläthylammoniumhexachlorotellureat, sowie Propylendiammonium-, Anilinium-, Äthyl- und Diäthylanilinium-, p-Toluidinium-, Benzyläthyl- und α-Naphthylammoniumhexabromotellureat;

für monoklin: m- und p-Toluidinium-, Xylidinium-(1,4,5)-, Chinolinium- und α-Naphthylammoniumhexachlorotellureat, sowie Methylanilinium-, o- und m-Toluidinium- und Xylidinium-(1,2,4)-, -(1,3,4)-, -(1,4,5)-hexabromotellureat;

für zweifelhaft (ob rhombisch oder monoklin): Xylidinium-(1,3,4)- und Pyridiniumhexabromotellureat und das Chlorosalz des Benzylammoniums."

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von C. Ewald.)

Die Ausgangsmaterialien waren die gleichen wie bei den ersten Versuchen.

An analytischen Methoden wurden benutzt: 1. zur Tellurbestimmung das von Victor Lenher und A. W. Homberger[1]) vorgeschlagene Verfahren; 2. zur titrimetrischen Halogenbestimmung die Methode Victer Lenhers[2]) und 3. zu den Stickstoffbestimmungen das Dumassche Verfahren.

A. Chlorosalze.

I. Äthylendiammoniumhexachlorotellureat, $[C_2H_4.N_2H_6]TeCl_6$.

Aus den gemischten Lösungen der Komponenten krystallisieren nach einiger Zeit dicke Niederschläge aus, die gereinigt gelbe, gedrungene Nadeln darstellen. Die Präparate werden beim Aufbewahren an der Luft trübe und zersetzen sich nach einiger Zeit vollständig.

1. 0,1236 g gaben 0,0384 g Te.
2. 0,0612 g verbrauchten 9,18 ccm n/10-$AgNO_3$.

---

[1]) Americ. Chem Soc. 30, 387 (1908). [2]) Das. 22, 136 (1900).

Berechnet für $C_2H_{10}N_2TeCl_6$: Te 31,69 Cl 52,88%
Gefunden: Te 31,07 Cl 53,19 „ .

II. Aniliniumhexachlorotellureat, $[C_6H_5.NH_3]_2TeCl_6$.

Von Lenher als leichtes, gelbes, krystallinisches Pulver erhalten. Die Komponenten vereinigen sich zu einem gelblichen Niederschlage, der nach dem Umkrystallisieren in zart gelben, feinen, verfilzten Nadeln vorliegt. Man erkennt unter dem Mikroskop winzige, leistenförmige Kryställchen von kräftiger Licht- und schwacher Doppelbrechung. Zersetzung der kleinen Krystalle wurde bei mehrwöchigem Aufbewahren an der Luft nicht beobachtet.

1. 0,1633 g gaben 0,0407 g Te.
2. 0,0936 g gaben 0,0226 g Te.
3. 0,1822 g gaben 0,0451 g Te.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2TeCl_6$: Te 24,13 — — %
Gefunden: Te 1. 24,92 2. 24,15 3. 24,75 „ .

III. Methylaniliniumhexachlorotellureat, $[C_6H_5.NH_2.CH_3]_2TeCl_6$.

Scheidet sich beim Zusammenbringen der Komponenten sogleich als krystallinischer, gelber Niederschlag ab und stellt in gereinigtem Zustande gelbe, tafelförmige, häufig schuppig verwachsene Kryställchen von mäßiger Licht- und kräftiger Doppelbrechung dar. Sie zeigen auch bei längerem Aufbewahren an der Luft keine Zersetzungserscheinungen.

1. 0,1830 g gaben 0,0428 g Te.
2. 0,2420 g gaben 0,0543 g Te.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeCl_6$: Te 22,91 — %
Gefunden: Te 1. 23,38 2. 22,43 „ .

IV. Dimethylaniliniumhexachlorotellureat, $[C_6H_5.NH.(CH_3)_2]_2TeCl_6$.

Beim Vermischen der gelösten Komponenten tritt sogleich eine gelbe, ölige Abscheidung auf, die nach und nach krystallinisch erstarrt, beim Reiben sogleich fest wird, beim Erwärmen unter der Mutterlauge in Lösung geht und sich beim Abkühlen wieder als Öl absetzt. Man klärt die Flüssigkeit unter Umschütteln und vorsichtigem Erwärmen mit einigen Tropfen Alkohol und überläßt das Filtrat der Abkühlung. Nach wenigen Stunden sind derbe und dickfaserige, gelbe Krystalle abge-

schieden, die sich an der Luft aufbewahren lassen, ohne Zersetzung zu erleiden.

0,2244 g gaben 0,0479 g Te.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2TeCl_6$:	Te	21,81 %
Gefunden:	Te	21,35 „ .

V. Äthylaniliniumhexachlorotellureat, $[C_6H_5.NH_2.C_2H_5]_2TeCl_6$.

Wird direkt als gelber, krystallinischer Niederschlag gewonnen, scheidet sich aber beim Umkrystallisieren zunächst als Öl aus, das nach und nach von selbst, beim Reiben oder bei starkem Schütteln sogleich krystallinisch erstarrt. Es empfiehlt sich, der Flüssigkeit einige Tropfen Alkohol zuzusetzen, der die Bildung der öligen Abscheidung verhindert und zum Entstehen reinerer Krystalle Veranlassung gibt. Auf diese Weise wurden zarte, gelbe, an der Luft lange Zeit beständige Blättchen erhalten.

1. 0,1741 g gaben 0,0383 g Te.
2. 0,1809 g gaben 0,0400 g Te.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2TeCl_6$:	Te	21,81	—	%
Gefunden:	Te	1. 22,00	2. 22,11	„ .

VI. Diäthylaniliniumhexachlorotellureat, $[C_6H_5.NH.(C_2H_5)_2]_2TeCl_6$.

Die Anlagerungsverbindung setzt sich als gelbe, ölige Fällung ab, die nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt und beim Reiben sogleich fest wird. Beim Umkrystallisieren wird wiederum zunächst ein Öl erhalten, das man mit einem zurückbehaltenen Kryställchen impfen oder auch der freiwilligen Erstarrung überlassen kann. Besser ist es, während des Umkrystallisierens einige Tropfen Alkohol zuzugeben und das Filtrat mit einem Kryställchen zu impfen. Man erhält dichte, gelbe, parallel verwachsene Aggregate von sehr kleinen, gestreckten, manchmal ungleich sechsseitig begrenzten Täfelchen, die starke Lichtbrechung und gerade Auslöschung aufweisen. Die Präparate zersetzen sich an der Luft nach einiger Zeit.

1. 0,1237 g gaben 0,0252 g Te.
2. 0,2006 g gaben 0,0404 g Te.
3. 0,1642 g gaben 0,0332 g Te.

Berechnet für $C_{20}H_{32}N_2TeCl_6$:	Te	19,91	—	—	%
Gefunden:	Te	1. 20,37	2. 20,14	3. 20,22	„ .

VII. o-Toluidiniumhexachlorotellureat, $[C_6H_4(CH_3).NH_3]_2TeCl_6$.

Aus den gemischten Lösungen der Komponenten setzen sich nach einiger Zeit Blättchen ab, die beim Umkrystallisieren in gelben, leistenförmigen, gerade auslöschenden Kryställchen zurückgewonnen werden. Die gereinigten Produkte sind im allgemeinen an der Luft beständig; nur ein Präparat färbte sich nach einigen Tagen grünlich.

0,3021 g gaben 0,0677 g Te.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeCl_6$:	Te	22,91%
Gefunden:	Te	22,41 „ .

VIII. m-Toluidiniumhexachlorotellureat, $[C_6H_4(CH_3).NH_3]_2TeCl_6$.

Krystallisiert ebenfalls erst nach einiger Zeit aus und liegt nach der Reinigung in ziemlich derben, gelben Kryställchen mit recht starker Licht- und Doppelbrechung vor. Die Präparate wurden bei längerem Aufbewahren an der Luft trübe

1. 0,1001 g gaben 0,0226 Te.
2. 0,1711 g gaben 7,8 ccm N bei 15° und 751 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeCl_6$:	Te	22,91	N	5,04%
Gefunden:	Te	22,58	N	5,34 „ .

IX. p-Toluidiniumhexachlorotellureat, $[C_6H_4(CH_3).NH_3]_2TeCl_6$.

Auch hier tritt krystallinische Abscheidung aus den gemischten Lösungen der Komponenten erst nach einiger Zeit ein. Der Niederschlag liefert beim Umkrystallisieren prachtvoll gelbe, dick leistenförmige Krystalle, die sich beim Aufheben an der Luft meist etwas grünlichgelb färben.

0,0748 g verbrauchten 8,16 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeCl_6$:	Cl	38,24%
Gefunden:	Cl	38,68 „ .

X. Xylidinium-(1, 2, 4)-hexachlorotellureat, $[C_6H_3(CH_3)_2.NH_3]_2TeCl_6$.

Krystallisiert nach längerem Stehen der gemischten Lösungen aus und stellt in gereinigtem Zustande prachtvoll glänzende, gelbe, langgestreckte Prismen dar, die bisweilen zahnstocherartig zugespitzt sind und gerade Auslöschung aufweisen. Die Präparate sind an der Luft im allgemeinen recht

beständig; einige nahmen jedoch nach relativ kurzer Zeit oberflächlich Grünfärbung an.

1. 0,0793 g verbrauchten 7,96 ccm 10/n-$AgNO_3$.
2. 0,1114 g verbrauchten 11,2 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2TeCl_6$: Cl 36,40 — %
Gefunden: Cl 1. 35,60 2. 35,65 „ .

XI. Xylidinium-(1, 3, 4)-hexachlorotellureat, $[C_6H_3(CH_3)_2.NH_3]_2TeCl_6$.

Die Komponenten vereinigen sich zu einem bräunlich-gelben Niederschlage, der beim Umkrystallisieren braungelbe Täfelchen und Nadeln liefert. Die Krystalle zeigen gerade Auslöschung und sind an der Luft recht beständig.

1. 0,2206 g gaben 0,0472 g Te.
2. 0,1783 g verbrauchten 18,0 ccm n/10-$AgNO_3$.
3. 0,0764 g gaben 3,2 ccm N bei 17° und 742 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2TeCl_6$: Te 21,81 Cl 36,40 N 4,79 %
Gefunden: Te 21,40 Cl 35,80 N 4,81 „ .

XII. Xylidinium-(1, 4, 5)-hexachlorotellureat, $[C_6H_3(CH_3)_2.NH_3]_2TeCl_6$.

Scheidet sich nach und nach in krystallisierter Form ab und bildet in reinem Zustande glänzende, gelbe Täfelchen und Leistchen, die bald trübe werden und sich nach einiger Zeit mit einem Beschlage von telluriger Säure überziehen.

0,1202 g gaben 0,0253 g Te.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2TeCl_6$: Te 21,81 %
Gefunden: Te 21,05 „ .

XIII. Pyridiniumhexachlorotellureat, $[C_6H_5.NH]_2TeCl_6$.

Von Lenher in Form sehr kleiner, gelber, isometrischer Krystalle gewonnen.

Beim Vermischen der gelösten Komponenten tritt sofort ein Niederschlag auf, der beim Umkrystallisieren in leuchtend gelben, dünnen Täfelchen oder schwachen Leistchen erhalten wird. Die Krystalle sind sechsseitig umgrenzt und weisen gerade Auslöschung, mäßige Licht- und starke Doppelbrechung auf. Sie sind beim Aufbewahren an der Luft beständig.

1. 0,1678 g gaben 0,0428 g Te.
2. 0,1621 g gaben 0,0410 g Te.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2TeCl_6$: Te 25,48 — %
Gefunden: Te 1. 25,50 2. 25,30 „ .

XIV. α-Picoliniumhexachlorotellureat, $[C_5H_4(CH_3).NH]_2TeCl_6$.

Wird direkt als krystallinischer Niederschlag gewonnen und scheidet sich beim Umkrystallisieren in lebhaft gelben, glänzenden, dünnen Prismen aus. Die Präparate waren an der Luft beständig.

1. 0,1415 g verbrauchten 16,12 ccm n/10-$AgNO_3$.
2. 0,1608 g gaben 7,6 ccm N bei 15° und 751 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2TeCl_6$: Cl 40,26 N 5,30 %
Gefunden: Cl 40,39 N 5,53 „ .

XV. Chinoliniumhexachlorotellureat, $[C_9H_7.NH]_2TeCl_6$.

Von Lenher in Gestalt sehr kleiner, gelber Krystalle erhalten.

Die Anlagerungsverbindung setzt sich als krystallinischer Niederschlag ab und wird beim Umkrystallisieren in schön gelben, mäßig lichtbrechenden Prismen mit schiefer Auslöschung gewonnen. Die Krystalle können lange Zeit an der Luft aufbewahrt werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

1. 0,2169 g verbrauchten 21,7 ccm n/10-$AgNO_3$.
2. 0,1683 g verbrauchten 16,8 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2TeCl_6$: Cl 35,44 — %
Gefunden: Cl 1. 35,48 2. 35,40 „ .

XVI. Benzylammoniumhexachlorotellureat, $[C_6H_5.CH_2.NH_3]_2TeCl_6$.

Erscheint zunächst als gelbes Öl, das nach einiger Zeit von selbst, beim Reiben oder starken Schütteln fast augenblicklich krystallinisch erstarrt. Man setzt beim Umkrystallisieren einige Tropfen Alkohol zu und läßt das Filtrat stehen, oder man impft es mit einem zurückbehaltenen Kryställchen. Die Verbindung bildet in reiner Form leuchtend gelbe Aggregate von lamellaren oder prismatisch ausgebildeten Kryställchen mit schwacher Licht- und kräftiger Doppelbrechung, sowie gerader Auslöschung. Die Präparate färben sich nach einigen Tagen an der Luft licht gelbgrün.

0,1521 g gaben 16,2 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeCl_6$: Cl 38,24 %
Gefunden: Cl 37,77 „ .

XVII. Benzyläthylammoniumhexachlorotellureat, $[C_6H_5.CH_2.NH_2.C_2H_5]_2TeCl_6$.

Die Komponenten liefern beim Vermischen eine ölige Abscheidung, die bald krystallinisch erstarrt und unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol gereinigt wird. Das Filtrat wird mit einem zurückbehaltenen Kryställchen geimpft und setzt glänzende, gelbe, sternförmig verwachsene Prismen mit gerader Auslöschung ab. Die Krystalle nehmen an der Luft nach einiger Zeit oberflächlich grüngelbe Färbung an.

0,1184 g verbrauchten 11,72 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{18}H_{28}N_2TeCl_6$:	Cl	34,73 %
Gefunden:	Cl	35,10 „.

XVIII. α-Naphthylammoniumhexachlorotellureat, $[C_{10}H_7.NH]_2TeCl_6$.

Wird direkt krystallinisch gefällt und stellt gereinigt grünlichgelbe Nadeln dar. Alle Präparate waren nach mehrtägigem Aufbewahren an der Luft vollständig zersetzt.

0,1225 g gaben 4,8 ccm N bei 19° und 737 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2TeCl_6$:	N	4,45 %
Gefunden:	N	4,44 „.

B. Bromosalze.

I. Äthylendiammoniumhexabromotellureat, $[C_2H_4.N_2H_6]TeBr_6$.

Aus den vermischten Lösungen der Komponenten krystallisiert sofort ein Niederschlag aus, der gereinigt, prachtvoll glitzernde, rote Nädelchen darstellte. Die Präparate waren an der Luft beständig.

0,3900 g gaben 0,0734 g Te.

Berechnet für $C_2H_{10}N_2TeBr_6$:	Te	19,05 %
Gefunden:	Te	18,82 „.

II. Propylendiammoniumhexabromotellureat, $[C_3H_6.N_2H_6]TeBr_6$.

Wird sofort krystallinisch gefällt und stellt gereinigt schön glänzende, leuchtend rote, gerade auslöschende Täfelchen dar. Die Krystalle zeigen an der Luft keine Zersetzungserscheinungen.

0,1923 g gaben 0,0346 g Te.

Berechnet für $C_3H_{12}N_2TeBr_6$:	Te	18,66 %
Gefunden:	Te	18,00 „.

III. **Aniliniumhexabromotellureat**, $[C_6H_5.NH_3]_2TeBr_6$.

Von Lenher in Gestalt roter, monokliner Tafeln erhalten.

Die Komponenten vereinigen sich zu einer krystallinischen Abscheidung, die nur bei größerer Konzentration sofort eintritt und nach dem Umkrystallisieren in zarten, roten Krystallen vorliegt. Man erkennt unter dem Mikroskope winzige, filzartig verwachsene Prismen mit meist geradflächiger, bisweilen auch schiefer Endigung und mäßiger Licht-, äußerst schwacher Doppelbrechung. Zersetzung der kleinen Krystalle wurde bei mehrwöchentlichem Aufbewahren an der Luft nicht beobachtet.

1. 0,1048 g gaben 0,0172 g Te.
2. 0,1322 g gaben 0,0218 g Te.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2TeBr_6$:	Te	16,03	—	%
Gefunden:	Te	1. 16,41	2. 16,49	„ .

IV. **Methylaniliniumhexabromotellureat**, $[C_6H_5.NH_2.CH_3]_2TeBr_6$.

Scheidet sich beim Zusammenbringen der Komponenten vorübergehend als Öl aus, das schnell krystallisiert, und stellt in gereinigtem Zustande lebhaft glänzende, rote Täfelchen von schaligem Bau dar. Die Präparate zeigen auch bei längerem Aufbewahren an der Luft keine Zersetzungserscheinungen.

0,1831 g gaben 0,0285 g Te.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeBr_6$:	Te	15,49	%
Gefunden:	Te	15,56	„ .

V. **Dimethylaniliniumhexabromotellureat**, $[C_6H_5.NH.(CH_3)_2]_2TeBr_6$.

Beim Vermischen der gelösten Komponenten tritt sogleich eine rote, ölige Abscheidung auf, die bei Gegenwart einiger Tropfen Alkohol geschüttelt, krystallinisch erstarrt. Man fügt beim Umkrystallisieren etwas Alkohol hinzu und impft das Filtrat mit einem zurückbehaltenen Kryställchen. Nach kurzer Zeit sind hellrote, kleine Platten abgeschieden, die sich an der Luft aufbewahren lassen, ohne Zersetzung zu erleiden.

1. 0,3410 g gaben 0,0492 g Te.
2. 0,2480 g gaben 0,0354 g Te.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2TeBr_6$:	Te	14,98	—	%
Gefunden:	Te	1. 14,43	2. 14,28	„ .

VI. Äthylaniliniumhexabromotellureat, $[C_6H_5.NH_2.C_2H_5]_2TeBr_6$.

Wird als rotes Öl gewonnen und beim Schütteln fest. Es empfiehlt sich auch hier, der Flüssigkeit beim Umkrystallisieren einige Tropfen Alkohol hinzuzufügen. Das Filtrat scheidet nach einiger Zeit bräunlichrote, lebhaft glitzernde Täfelchen aus, die an der Luft beständig sind.

0,1707 g gaben 0,0247 g Te.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2TeBr_6$:	Te	14,98 %
Gefunden:	Te	14,47 „ .

VII. Diäthylaniliniumhexabromotellureat, $[C_6H_5.NH.(C_2H_5)_2]_2TeBr_6$.

Die Anlagerungsverbindung setzt sich als rote, ölige Fällung ab, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt und beim Reiben oder starkem Schütteln schnell fest wird. Die Flüssigkeit wird unter Erwärmen durch Zusatz von Alkohol geklärt. Am anderen Morgen finden sich im Filtrate prächtig glitzernde, rote Kryställchen vor, die sich unter dem Mikroskope als rechtwinklig begrenzte, meist gerade auslöschende Täfelchen erkennen lassen. Die Präparate sind an der Luft länger haltbar, als das entsprechende Chlorosalz.

0,2800 g gaben 0,0383 g Te.

Berechnet für $C_{20}H_{32}N_2TeBr_6$:	Te	14,05 %
Gefunden:	Te	13,68 „ .

VIII. o-Toluidiniumhexabromotellureat, $[C_6H_4(CH_3).NH_3]_2TeBr_6$.

Aus den vermischten Lösungen der Komponenten setzt sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag ab, der beim Umkrystallisieren in bräunlichroten, flachen Leistchen mit schiefer Endigung, schwacher Licht-, äußerst starker Doppelbrechung und gerader Auslöschung zurückgewonnen wird. Die Präparate sind an der Luft beständig.

1. 0,1869 g verbrauchten 13,52 ccm n/10-$AgNO_3$.
2. 0,1881g verbrauchten 13,7 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeBr_6$:	Br	58,25	—	%
Gefunden:	Br	1. 57,82	2. 58,22	„ .

IX. m-Toluidiniumhexabromotellureat, $[C_6H_4(CH_3).NH_3]_2TeBr_6$.

Krystallisiert ebenfalls erst nach einiger Zeit aus und liegt nach der Reinigung in prächtig glitzernden, roten, scharf ausgebildeten Kryställchen vor. Die Präparate änderten sich beim Aufbewahren an der Luft nicht.

0,2448 g gaben 0,0378 g Te.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeBr_6$:	Te	15,49 %
Gefunden:	Te	15,44 „ .

X. p-Toluidiniumhexabromotellureat, $[C_6H_4(CH_3).NH_3]_2TeBr_6$.

Auch hier tritt krystallinische Abscheidung aus den vermischten Lösungen der Komponenten erst nach einiger Zeit ein. Der Niederschlag liefert beim Umkrystallisieren prachtvoll glänzende, winzig kleine, verfilzte Leistchen mit gerader Auslöschung. Die Krystalle sind an der Luft lange Zeit beständig.

0,1644 g gaben 0,0245 g Te.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeBr_6$:	Te	15,49 %
Gefunden:	Te	14,90 „ .

XI. Xylidinium-(1,2,4)-hexabromotellureat, $[C_6H_3(CH_3)_2.NH_3]_2TeBr_6$.

Bildet sich sogleich als krystallinischer Niederschlag und stellt im gereinigten Zustande prachtvoll rotbraune, glänzende Täfelchen dar. Die Präparate halten sich beim Aufbewahren an der Luft gut.

1. 0,1928 g gaben 0,0296 g Te.
2. 0,1364 g gaben 0,0215 g Te.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2TeBr_6$:	Te	14,98	—	%
Gefunden:	Te	1. 15,35	2. 15,76	„ .

XII. Xylidinium-(1,3,4)-hexabromotellureat, $[C_6H_3(CH_3)_2.NH_3]_2TeBr_6$.

Die Komponenten vereinigen sich zu einer krystallinischen Abscheidung, die beim Reinigen schön glitzernde, rote Täfelchen mit schiefer Auslöschung liefert. Die Krystalle erleiden beim Aufbewahren an der Luft keine Zersetzung.

0,1452 g gaben 0,0205 g Te.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2TeBr_6$:	Te	14,98 %
Gefunden:	Te	12,12 „ .

XIII. Xylidinium-(1,4,5)-hexabromotellureat, $[C_6H_3(CH_3)_2.NH_3]_2TeBr_6$.

Scheidet sich nach und nach in krystallisierter Form ab und bildet in reinem Zustande kleine, braunrote, stark licht- und doppelbrechende Leistchen, die beim Aufbewahren an der Luft keine Zersetzung erleiden.

0,1924 g gaben 0,0278 g Te.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2TeBr_6$:	Te	14,98 %
Gefunden:	Te	14,45 „ .

XIV. Pyridiniumhexabromotellureat, $[C_5H_5.NH]_2TeBr_6$.

Von Lenher in Form kleiner, schön roter Krystalle gewonnen.

Beim Vermischen der gelösten Komponenten tritt sofort ein Niederschlag auf, der beim Umkrystallisieren in leuchtend roten, gedrungenen Leistchen und Täfelchen erhalten wird. Sie sind beim Aufbewahren an der Luft beständig.

1. 0,1150 g gaben 0,0191 g Te.
2. 0,1088 g gaben 0,0185 g Te.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2TeBr_6$:	Te	16,62	—	%
Gefunden:	Te	1. 16,61	2. 17,00	„ .

XV. α-Picoliniumhexabromotellureat, $[C_5H_4(CH_3).NH]_2TeBr_6$.

Wird direkt als krystallinischer Niederschlag gewonnen und scheidet sich beim Umkrystallisieren in glänzenden, kleinen, roten Nädelchen ab. Die Präparate waren an der Luft beständig.

1. 0,2192 g gaben 6,9 ccm N bei 15° und 751 mm.
2. 0,2051 g verbrauchten 15,4 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2TeBr_6$:	N	3,52	Br	60,30 %
Gefunden:	N	3,68	Br	60,01 „ .

XVI. Chinoliniumhexabromotellureat, $[C_9H_7.NH]_2TeBr_6$.

Von Lenher in Gestalt sehr kleiner, roter Krystalle erhalten.

Die Anlagerungsverbindung setzt sich als krystallinischer Niederschlag ab und bildet gereinigt rote bis orangerote, winzige Krystallkörnchen, die an der Luft lange Zeit aufbewahrt werden können, ohne Zersetzung zu erleiden.

1. 0,1720 g verbrauchten 11,8 ccm n/10-$AgNO_3$.
2. 0,1097 g verbrauchten 7,48 ccm n/10-$AgNO_3$.
3. 0,1261 g verbrauchten 8,72 ccm n/10-$AgNO_3$.

Ber. für $C_{18}H_{16}N_2TeBr_6$: Br 55,30 — — %
Gefunden: Br 1. 54,83 2. 54,49 3. 55,27 „ .

XVII. Benzylammoniumhexabromotellureat, $[C_6H_5.CH_2.NH_3]_2TeBr_6$.

Erscheint sofort als prächtig roter, krystallinischer Niederschlag. Die gereinigte Verbindung bildet bräunlichrote, große, glänzende Blättchen, die sich an der Luft gut halten.

0,1143 g verbrauchten 8,21 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeBr_6$: Br 58,25 %
Gefunden: Br 57,41 „ .

XVIII. Benzyläthylammoniumhexabromotellureat, $[C_6H_5.CH_2.NH_2.C_2H_5]_2TeBr_6$.

Die Komponenten liefern beim Vermischen eine rote, ölige Abscheidung, die nach und nach krystallinisch erstarrt und unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol gereinigt wird. Das Filtrat setzt kleine, leuchtend rote Krystalle ab, die an der Luft keine Zersetzung erleiden.

1. 0,0998 g gaben 0,0142 g Te.
2. 0,2168 g verbrauchten 14,71 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{16}H_{28}N_2TeBr_6$: Te 14,50 Br 54,53 %
Gefunden: Te 14,23 Br 54,23 „ .

XIX. α-Naphthylammoniumhexabromotellureat, $[C_{10}H_7.NH_3]_2TeBr_6$.

Wird direkt krystallinisch gefällt und stellt gereinigt prachtvoll bräunlichrote, langgestreckte Skelette von Täfelchen dar. Die Krystalle sind an der Luft einige Zeit lang beständig.

0,0851 g gaben 2,4 ccm N bei 18° und 737 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2TeBr_6$: N 3,13 %
Gefunden: N 3,21 „ .

XX. β-Naphthylammoniumhexabromotellureat, $[C_{10}H_7.NH_3]_2TeBr_6$.

Der beim Vermischen der gelösten Komponenten sich bildende Niederschlag wird beim Umkrystallisieren in schön glänzenden, kleinen, orangeroten Blättchen gewonnen. Die Präparate hielten sich an der Luft relativ lange.

0,3390 g gaben 9,7 ccm N bei 19° und 736 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2TeBr_6$: N 3,13 %
Gefunden: N 3,24 „ .

Erlangen und Würzburg, im November 1911.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CI. Zur Frage der Konstitution der Cyaninfarbstoffe;

von

W. König.

Die von Williams[1]) 1856 entdeckten Cyanine, welche bei der Einwirkung von Alkalien auf ein Gemenge von Chinolinium- und Lepidiniumsalzen entstehen, desgleichen die mit ihnen nahe verwandten Isocyanine, die von Hoogewerff und van Dorp[2]), sowie von Spalteholz[3]) in analoger Weise aus Chinolinium- und Chinaldiniumsalzen gewonnen wurden, sind in neuerer Zeit mehrfach zum Gegenstand der Untersuchung und Diskussion gemacht worden. So von H. Decker[4]), Miethe und Book[5]), W. König[6]), E. Vongerichten[7]) und A. Kaufmann.[8]) Obwohl sich durch diese Arbeiten mancherlei neue Gesichtspunkte für die Konstitution dieser inter-

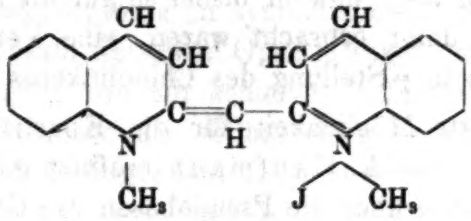
---

[1]) J.-B. 1856, 532.
[2]) Rec. d. trav. chim. d. Pays-bays II, 28; III, 317.
[3]) Ber. 16, 1847. [4]) Ber. 24, 692.
[5]) Ber. 37, 2008 u. 2821.
[6]) Dies. Journ. [2] 73, 100.
[7]) Ber. 41, 3054. [8]) Ber. 44, 690.

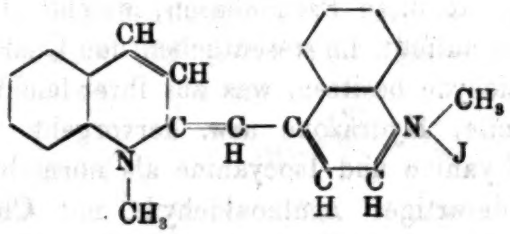
essanten Farbstoffklasse ergeben haben, ist jene zurzeit immer noch nicht einwandfrei festgestellt.

H. Decker hält an seiner bereits 1891 ausgesprochenen Ansicht fest, wonach die Cyanine und Isocyanine als Derivate von n-Alkyl-α-chinolonen aufzufassen seien. Er erteilt ihnen demgemäß die Strukturformeln I und II.[1])

I.

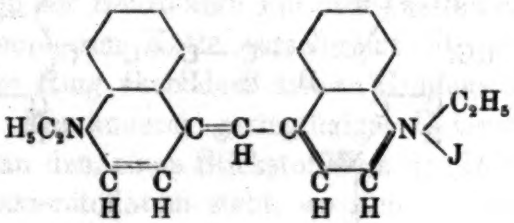


II.

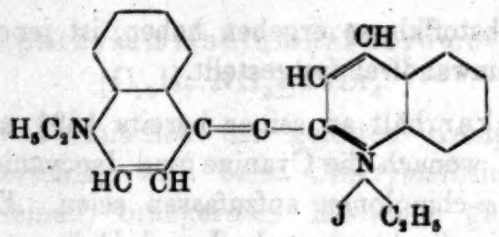


Ein zweites, etwas anderes Paar von Strukturformeln ist von mir[2]) im Jahre 1906 von theoretischen Gesichtspunkten aus abgeleitet worden. Es sollten die nahen Beziehungen, welche zweifellos zwischen den Cyaninen und den von Zincke und von mir entdeckten Pyridinfarbstoffen bestehen, in der Formel einem Ausdruck finden, mit anderen Worten, es wurde auch für die Cyanine als Chromophor eine mehr oder weniger lange Kette konjugierter Kohlenstoffdoppelbindungen angenommen. Den blauen Cyaninen wurde demgemäß die Konstitution III, den roten Isocyaninen (Äthylrot) die Konstitution IV zugeschrieben.

III.

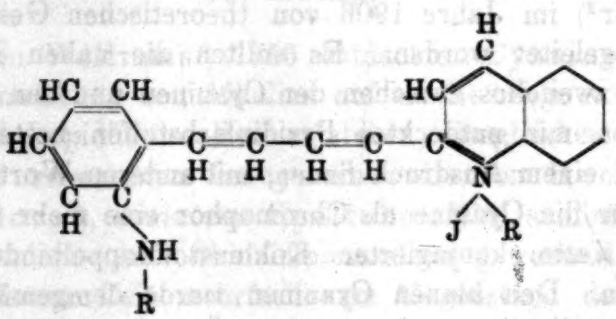


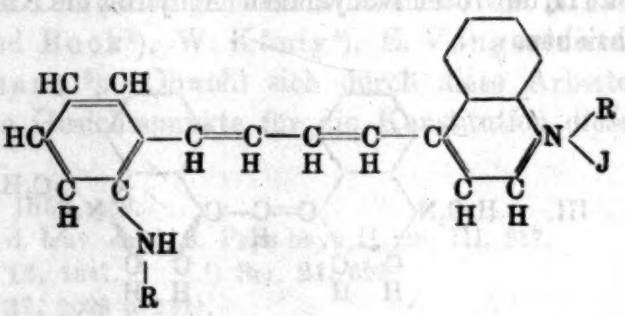
[1]) Dies. Journ. [2] 84, 235. [2]) Dies. Journ. [2] 73, 100.

IV. 

Ich nahm also, obwohl bisher so gut wie keine experimentellen Belege dafür erbracht waren, eine Verschweißung der Komponenten in γ-Stellung des Chinolinkerns an.

Eine dritte Möglichkeit für die Konstitution wurde im vorigen Jahre von A. Kaufmann eröffnet gelegentlich seiner schönen Arbeiten über die Pseudobasen der Chinolinreihe. Er wies nach, daß diese Pseudobasen, welche Decker[1]) als Cyklaminanole auffaßt, im wesentlichen den Charakter alkylierter o-Aminoaldehyde besitzen, was aus ihrer leichten Überführbarkeit in Anile, Hydrazone usw. hervorgeht. Es lag deshalb nahe, die Cyanine und Isocyanine als normale Kondensationsprodukte derartiger Aminoaldehyde mit Chinaldinium- und Lepidiniumsalzen aufzufassen und ihnen sonach die Konstitution V und VI zu erteilen.

V. 

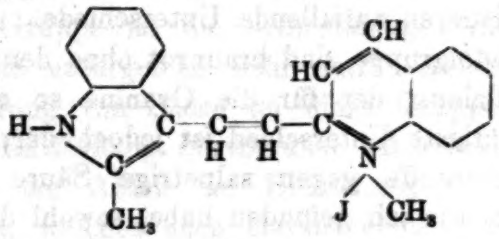
VI. 

[1]) Ber. 44, 690.

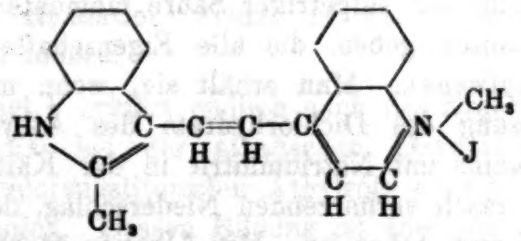
Kaufmann hat denn auch diese Formel in Erwägung gezogen, ohne allerdings vorerst noch exakte Beweise für sie zu erbringen.[1])

Es liegen also gegenwärtig die Verhältnisse bezüglich der Konstitution der Cyanine so, daß alle drei Formelgruppen zur Diskussion stehen. Von diesen erscheint mir die Deckersche als die unwahrscheinlichste, weil es nicht gelingt, aus n-Alkyl-α-Chinolonen direkt Cyanine zu synthetisieren, und weil ferner gegen sie eine Anzahl derselben Gründe angeführt werden können, welche auch die von mir seinerzeit aufgestellten Formeln III und IV nicht mehr als vollberechtigt erscheinen lassen. Diese Gründe sind die folgenden: In einer kürzlich erschienenen Mitteilung[2]) habe ich zwei Vertreter einer neuen Gruppe von Indolchinolinfarbstoffen beschrieben, für welche unzweifelhaft nur die Strukturformeln VII und VIII in Betracht kommen.

VII.



VIII.



Vergleicht man diese mit den Formeln IV und III, so ergibt sich ohne weiteres eine außerordentlich große Ähnlichkeit. Ein Unterschied ist nur darin zu finden, daß in den neuen Farbstoffen der Benzolkern mit dem zweiten Kohlenstoffatom der chromophoren Kette verschweißt ist, während bei den Cyaninen der Ring nach dem dritten Kohlenstoffatom hin geschlossen ist. Ein anderer geringfügiger Unterschied zeigt sich darin, daß an dem einen Stickstoffatom der Indol-chinolinfarbstoffe ein Wasserstoffatom steht, wo sich bei den Cyaninen

[1]) Ber. 44, 690. [2]) Dies. Journ. [2] 85, 514.

eine Alkylgruppe befindet. Das sind also nur sehr geringfügige Differenzen, und man würde deshalb mit ziemlicher Sicherheit behaupten können, daß die Cyanine die durch die Formeln III und IV gekennzeichnete Konstitution besäßen, wenn sie in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften weitgehende Übereinstimmung mit den Chinolinindolfarbstoffen zeigen würden. Dies ist nun aber durchaus nicht der Fall. Der Farbstoff IV ist sowohl, in alkoholischer Lösung wie auf der Faser orange gegenüber dem blauroten Äthylrot, der Farbstoff III nur blaurot gegenüber dem blauvioletten Cyanin. Ferner sind die Chinolinindolfarbstoffe unempfindlich gegen starke Mineralsäuren, während die Cyanine und Isocyanine bekanntlich schon durch sehr schwache Säuren nahezu völlig entfärbt werden. Die ersteren gleichen also mehr den von Kaufmann studierten Apocyaninen.[1]) Auch im bloßen Aussehen existieren auffallende Unterschiede. Die Farbstoffe der Chinolinindolgruppe sind braunrot ohne den ausgesprochen grünen Metallglanz, der für die Cyanine so charakteristisch ist. Der wichtigste Unterschied ist jedoch der, daß die erstgenannten Farbstoffe gegen salpetrige Säure unempfindlich sind, während, wie ich gefunden habe, sowohl die Cyanine wie die Isocyanine mit salpetriger Säure momentan gelblich-weiße feste Substanzen geben, die alle Eigenschaften von Nitrosaminen aufweisen. Man erhält sie, wenn man die konzentrierte Lösung des Dichlorhydrats des Äthylrots oder des blauen Cyanins mit Natriumnitrit in der Kälte versetzt, als gelblichen, rasch verharzenden Niederschlag, der leicht löslich in Alkohol und Äther ist. Mit Alkalien färbt sich die alkoholische Lösung desselben grün. Versetzt man sie dagegen mit Salzsäure und ganz wenig Zinkstaub, so läßt sich alsbald durch Zugabe von Natronlauge das ursprüngliche rote oder blaue Cyanin wiedergewinnen.

Auf Gruud dieser frappanten Verschiedenheiten wird man sonach die Formeln III und IV aufzugeben haben[2]), umsomehr, als gegen diese „γ-Konstitution“ auch die Tatsache spricht,

[1]) Ber. 44, 691.

[2]) Es ist wahrscheinlich, daß sich die diesen Formeln entsprechenden Verbindungen aus γ-Chinolonen werden synthetisieren lassen.

daß schon **A. W. Hofmann** echte Isocyanine aus einem Gemenge der Halogenalkylate des Benzothiazols und des μ-Methylbenzothiazols erhalten hat[1]), bei denen die γ-Kondensation naturgemäß gar nicht in Frage kommen kann.

Es bleibt also von den drei zur Diskussion gestellten Formelpaaren nur noch das **Kaufmannsche** mit der offenen Kette übrig (V und VI). **Tatsächlich werden diese Formeln allen Eigenschaften der Cyanine gerecht:** Als Chromophor ist die lange, beim Äthylrot aus 5 Gliedern, beim blauen Cyanin aus 7 Gliedern bestehende Kette konjugierter Kohlenstoffdoppelbindungen anzusprechen, die in beiden Fällen, streng genommen, noch durch zwei aus den Phenylkernen stammende Kohlenstoffatome verlängert wird. Die Analogie mit den Pyridinfarbstoffen kommt also auch bei dieser „offenen" Formel noch zum Ausdruck. Als hauptsächlichste auxochrome Gruppe ist die orthoständige Alkylamidogruppe anzusehen, die naturgemäß sehr stark basischen Charakter hat. Anlagerung von Säure an diese Gruppe muß deshalb weitgehende Entfärbung hervorrufen. Als sekundäre Aminogruppe wird sie Anlaß zur Entstehung eines Nitrosamins geben können, welches nach Herausnahme der Nitrosogruppe durch gelinde Reduktion wieder in ein Cyanin zurückverwandelbar sein müßte.

Die Formel V erklärt endlich auch das Ergebnis, welches **Vongerichten**[2]) bei der alkalischen Oxydation eines im Chinolinkern chlorsubstituierten Äthylrots erhielt: es entstand n-Äthyl-α-chinolon. Dessen Bildung ist aber bei der weiteren Oxydation der sicher primär entstehenden Farbbase a priori zu erwarten.

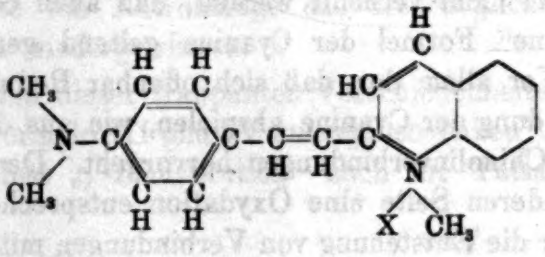
Es darf nicht verhehlt werden, daß auch Gründe **gegen** diese „offene" Formel der Cyanine geltend gemacht werden können. Vor allem der, daß sich offenbar Reduktionsprozesse bei der Bildung der Cyanine abspielen, wie aus der Auffindung hydrierter Chinolinverbindungen hervorgeht. Dem müßte aber auf der anderen Seite eine Oxydation entsprechen, die ihrerseits wieder die Entstehung von Verbindungen mit geschlossener

[1]) Ber. 20, 2264. [2]) Ber. 41, 3061.

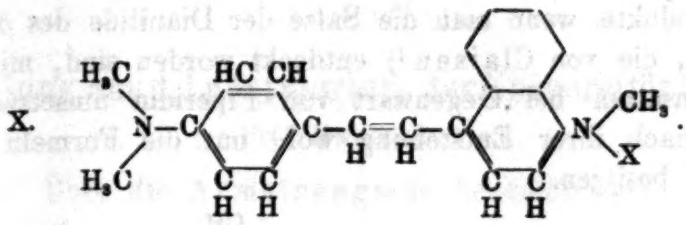
Formel begünstigen würde. Ferner scheint auch der Befund Vongerichtens[1]) gegen die Formel mit der sekundären Amingruppe zu sprechen, wonach durch Anlagerung von Jodmethyl an Äthylrot in diesem ein tertiäres Stickstoffatom nachgewiesen sein soll. Indessen erscheint die Argumentierung des genannten Forschers nicht einwandfrei; es könnte ebensogut das Jodhydrat eines Methyläthylamidozimtaldehydderivats entstanden sein. Der von Vongerichten beobachtete Rückgang des Jodgehalts dürfte auf eine einfache Abspaltung von Jodwasserstoff durch Alkoholyse zurückzuführen sein.

Trotz dieser Einwände sieht man ohne weiteres, daß die Wahrscheinlichkeit für die offene Formel außerordentlich viel größer ist, als für eine der beiden geschlossenen. Die Cyanine sind also in der Tat am besten als Abkömmlinge von o-Alkylaminozimtaldehyden aufzufassen. Es lag nahe, gewissermaßen die Probe aufs Exempel zu machen durch Synthese der Kondensationsprodukte von p-Dimethylamidobenzaldehyd mit Chinaldinium- und Lepidiniumsalzen. Der Versuch hat gezeigt, daß sich die genannten Komponenten bei Gegenwart von Piperidin sehr leicht zu teilweise gut krystallisierenden Farbstoffen vereinigen. Die so entstehenden Verbindungen repräsentieren blaurote bis violette, basische Farbstoffe, welche die typische Eigentümlichkeit der Cyanine zeigen, schon durch schwache Säuren nahezu völlig entfärbt zu werden, während sie gegen Alkalien außerordentlich viel beständiger sind. Diese Produkte sind zwar noch nicht näher untersucht worden, es kann jedoch kaum einem Zweifel unterliegen, daß sie den Formeln IX und X entsprechen, deren weitgehende Ähnlichkeit mit den Formeln V und VI in die Augen springt.

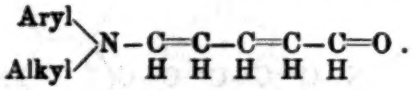
IX.



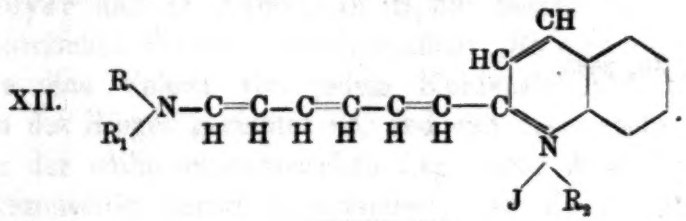
[1]) Ber. 41, 3056.

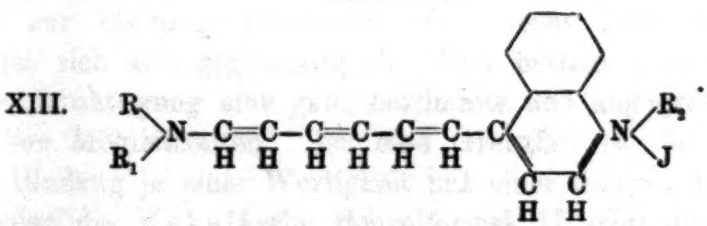
X. 

Schließlich soll vor allem noch darauf hingewiesen werden, daß, wie in der vorigen Mitteilung[1]) bereits flüchtig erwähnt wurde, eine sehr große Schar neuer, bisher allerdings noch nicht näher untersuchter Farbstoffe zugänglich geworden ist durch Kondensation von Aldehyden der Formel XI mit Chinaldinium- und Lepidiniumsalzen usw. bei Gegenwart von Piperidin.

XI. 

Besonders wichtig ist der Umstand, daß auch die Pyridinfarbstoffe selbst — und zwar sowohl diejenigen aus primären, wie diejenigen aus sekundären Aminen — sich auf die angegebene Weise in dieselben neuen Farbstoffe verwandeln lassen, die in ihrem chemischen Verhalten eine außerordentlich große Ähnlichkeit mit den echten Cyaninen aufweisen. Speziell die große Säureempfindlichkeit ist ins Auge springend. Diesen teilweise sogar grünblau gefärbten Verbindungen dürfte sicher die Konstitution XII bzw. XIII zukommen.

XII. 

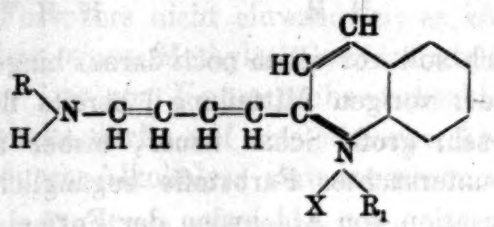
XIII. 

Weisen diese Farbstoffe in der Nuance Ähnlichkeit mit den blauen Cyaninen auf, so erhält man den Isocyaninen ähn-

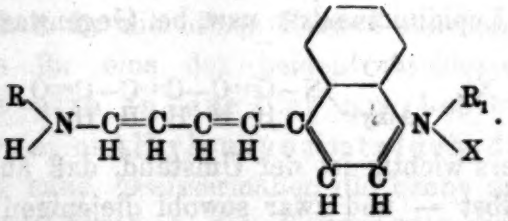
[1]) Dies. Journ. [2] 85, 519.

liche Produkte, wenn man die Salze der Dianilide des β-Oxyacroleins, die von Claisen[1]) entdeckt worden sind, mit Chinaldiniumsalzen bei .Gegenwart von Piperidin umsetzt. Sie können nach ihrer Entstehung wohl nur die Formeln XIV und XV besitzen.

XIV.



XV.



Die im Vorstehenden geschilderten Beobachtungen bedürfen nach allen Richtungen hin noch der exakten Durcharbeitung. Speziell ist beabsichtigt, einen genauen spektroskopischen Vergleich dieser neuen Substanzen mit den echten Cyaninen, vor allem auch in Ultraviolett, durchzuführen, womit eine definitive Lösung des Cyaninproblems angebahnt sein dürfte.

---

[1]) Ber. 36, 3667.

Mitteilung aus d. Laboratorium der Universität Gießen

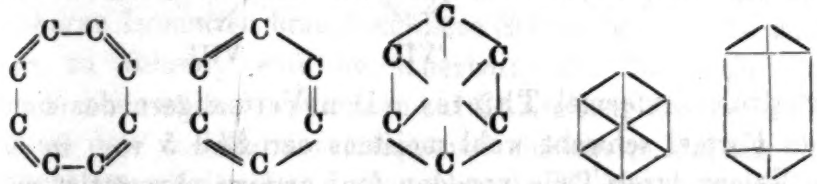
(Prof. Naumann.)

Über die Armstrongsche Benzolformel;

von

Hans von Liebig.

Der Vergleich der Eigenschaften des von ihm entdeckten Cyclooktatetraens, I, mit denen des Benzols, II, veranlassen Willstätter[1]), für letzteres die Armstrongsche sogenannte zentrische Benzolformel, III, wieder hervorzuholen. Es wäre



I. II. III. IV. V.

wünschenswert, wenn einmal ein Anhänger dieser Formel etwas näher auseinandersetzen würde, was für Vorstellungen man eigentlich mit den im absoluten Nichts — das bei Armstrong auf dem Papier etwas größer, bei Willstätter etwas kleiner ausfällt — endigenden mittleren Wertigkeiten verbinden soll. Das die ganze Benzolchemie darauf gründende Lehrbuch von V. Meyer und D. Jacobson (S. 59) beschreibt das Wesen der zentrischen Formel folgendermaßen: „Es wird angenommen, daß je eine Valenz von jedem Kohlenstoffatom nach dem Innern des Ringes gerichtet ist, und daß diese sechs Valenzen infolge der völlig symmetrischen Lage ihrer Angriffspunkte (?) sich gegenseitig derart paralysieren, daß sie für gewöhnlich nicht zur Geltung kommen.“ Die sechs Innenbindungen sättigen sich also gegenseitig ab. Nun besteht aber für eine solche Absättigung eine ganz bestimmte und abgegrenzte Anzahl von Möglichkeiten. Der eine Grenzfall ist die gewöhnliche Bindung je einer Wertigkeit mit einer andern; das ergibt entweder die Kekulésche Benzolformel, II, oder die Claussche, IV, oder die Ladenburgsche, V. Fall 1. Der zweite Grenzfall ist die Absättigung je einer Wertigkeit mit Teilen

[1]) Ber. 44, 3428 (1911).

von sämtlichen fünf anderen. Fall 5. Dazwischen liegt die Möglichkeit der Absättigung je einer Valenz mit Teilen von zwei, drei oder vier andern. Fall 2—4. Damit sind die möglichen Fälle erschöpft. Nimmt man Fall 2 als Grundlage, Absättigung je einer Valenz durch Teile von zwei andern, so bedeutet das die Teilung jeder inneren Valenz in zwei Teile, VI; läßt man diese Teile sich in Nachbarstellung absättigen, se ontsteht Bild VII. Das ist nichts anderes als die sogenannte

VI. VII. VIII.

Partialvalenzenformel Thieles. Den Verteidigern der zentrischen Formel schwebt wohl meistens der Fall 5 vor, in dem eine Valenz durch Teile von den fünf andern abgesättigt wird, wie dies in Fig. VIII für eine Valenz ausgedrückt ist; natürlich sind alle anderen Innenvalenzen in gleicher Weise geteilt zu denken.

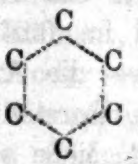
Das heißt mit andern Worten, die Armstrongsche Formel nimmt den Benzolkern aus sechs achtwertigen Kohlenstoffatomen zusammengesetzt an, genau wie die Thielesche Formel aus fünfwertigen. Man darf sich nämlich durch das Wort Teilwertigkeiten (Partialvalenzen) nicht täuschen lassen; solange die Vertreter der Partialvalenzen uns nicht irgendein bestimmtes Unterscheidungsmerkmal anzugeben wissen von den Nichtpartialvalenzen, handelt es sich tatsächlich um neue Wertigkeiten schlechthin. Das einzige, was sich aus dem Begriff der geteilten Valenz als neu und unterschiedlich herausschälen läßt, ist die geringere Stärke, die geringere Kraft der Bindung. Aber die Stärke einer Bindung ist ein Faktor, der in unserm Wertigkeitsbegriff überhaupt nicht enthalten ist, also auch als Unterscheidungsmerkmal nicht herangezogen werden kann. Vierwertig ist ein Element, wenn sein Atom mit vier Atomen eines einwertigen oder zwei Atomen eines zweiwertigen oder einem Atom eines vierwertigen usw. Elements eine chemische Bindung zu liefern vermag; in den obigen Benzolformeln sind sechs fünfwertige, bzw. achtwertige Kohlen-

stoffatome zu einer echten chemischen Verbindung zusammengetreten. Mit welcher Kraft z. B. vier Wasserstoffatome von einem vierwertigen Atom festgehalten werden, ist ganz gleichgültig, solange nur die Eigenart der chemischen Bindung im Unterschied zu der physikalischen Adhäsionsverbindung bestehen bleibt. Wir wissen nicht das Mindeste darüber, ob z. B. die vier Wasserstoffatome im Methan mit gleicher Stärke an dem Kohlenstoffatom haften — möglicherweise wird bei Substitutionen immer ein ganz bestimmtes, „schwächer" haftendes Wasserstoffatom zuerst weggenommen — oder ob z. B. das H-Atom im Chloroform mit der gleichen „Kraft" festgehalten wird wie ein Wasserstoffatom im Methan. Zu nachweisbaren Isomerien brauchten diese Stärkeunterschiede keineswegs zu führen, weil sie innerhalb des Moleküls sicher verschiebbar wären; wenn man zur Darstellung der Verbindung CH_2ab das eine Mal von CH_3a und das zweite Mal von CH_3b ausgeht, so würden aus diesem Grunde die Verbindungen vermutlich völlig identisch sein, auch wenn ursprünglich die durch ab ersetzten Wasserstoffe mit verschiedener Kraft gebunden wären, weil sich bei der Entstehung des Körpers CH_2ab die Stärkeverhältnisse eben dem stabilsten Zustand gemäß verschieben würden. Übrigens wäre es fraglich, ob sich mit unsern bekannten Mitteln eine derartige Stärkeisomerie nachweisen lassen würde, selbst wenn sie bestünde. Verschiedene Festigkeit der Bindung ist bekanntlich hundertfach beobachtet worden; in der Benzoesäure ist die Carboxylgruppe mit genau der gleichen „Wertigkeit" an das Benzolkohlenstoffatom gebunden wie in den Polyoxybenzoesäuren; trotzdem sitzt das Carboxyl in letzteren viel lockerer und wird unvergleichlich leichter abgespalten; die Affinität ist die gleiche, die Affinitätskraft eine ganz andere; trotzdem wird hier niemand eine „Partialvalenz" annehmen. Ob man sich das fünfwertige Stickstoffatom mit fünf gleich „starken" Wertigkeiten wirkend denkt, oder sich vorstellt, das N-Atom besitze drei gleich starke Wertigkeiten, und im fünfwertigen seien zwei davon zu vier auseinandergeteilt — die Ausnahmestellung der einen Wertigkeit, die z. B. die Darstellung einer Verbindung NH_5 oder $N(CH_3)_5$ verhindert, ließe sich ja gut mit dieser Vorstellung vereinigen —, ist reine Geschmackssache. Unsere Wertigkeits-

lehre sagt darüber nichts aus; für sie ist das fünfwertige Stickstoffatom eben fünfwertig; ob die fünf Wertigkeiten gleich stark oder vier davon nur halb so stark sind wie die fünfte, ist einerlei. Ebenso ist in der Partialvalenzenformel Thieles das Kohlenstoffatom eben fünfwertig und in der Armstrongschen achtwertig gegenüber den anderen Kohlenstoffatomen, auch wenn die nach innen gehenden zwei, bzw. fünf Wertigkeiten zusammen nur so viel Bindungskraft besitzen wie je eine der äußeren Wertigkeiten. Das entscheidende Merkmal für eine echte Wertigkeit, sich gegenseitig abzusättigen, wird ihnen in beiden Formeln zugesprochen. Es wäre viel einfacher, statt der im Nichts endigenden vierten Bindungen im Benzol ein dreiwertiges Kohlenstoffatom anzunehmen und die vierten Bindungen ganz wegzulassen, wenn dadurch nicht einerseits der Charakter einer Verlegenheitsformel, eines Ausdrucks für ein Nichtwissen, wie es die Armstrongsche Formel tatsächlich ist, und andererseits der eigentliche schwache Punkt der Thieleschen und der Armstrongschen Formel zu deutlich hervorträte.

Die Armstrongsche Formel ist nicht aufgestellt worden, weil man das Bedürfnis nach unklareren Vorstellungen hatte, sondern weil die Claussche und die Ladenburgsche Formel mit ihren einfachen Bindungen die Anzahl der Disubstitutionsisomeren und die Aufspaltungserscheinungen nicht zu erklären vermochten und die Kekulésche Formel mit ihren Doppelbindungen dem gesättigten Charakter des Benzols keine Rechnung trug. Thiele glaubt durch den geschlossenen Ring der Partialvalenzen die Armstrongsche Formel durch „die Paralysierung infolge der völlig symmetrischen Lage“ dem gesättigten Charakter eine ausreichende Unterlage gegeben zu haben. Nun ist aber doch wohl kaum zweifelhaft: wenn ich das eine Mal einen Ring (IX) von sechs Kohlenstoffatomen mit ganzen Bindungen annehme, indem die Atome mit einer Kraft von je a

IX.

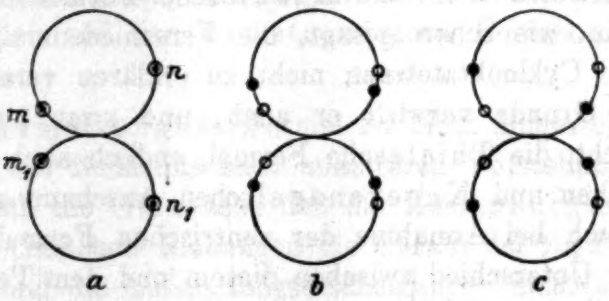


X.

zusammenhalten, und das zweitemal einen Ring, der durch Teilung je einer ganzen Bindung in zwei Hälften entstanden ist, dann kann in diesem zweiten Ring die zusammenhaltende Kraft zwischen zwei Atomen auch nur jeweils a/2 betragen, d. h. ein solcher Ring muß allen Spreng- und Additionskräften ganz erheblich weniger Widerstand entgegensetzen als der erste; er muß gegen Salpetersäure, Permanganat, Schwefelsäure, Halogen usw. viel empfindlicher sein als der Körper mit den ganzen Bindungen. Noch viel mehr muß das bei der Armstrongschen Formel der Fall sein; hier sind in der Mitte nur Bindungen von der Stärke a/5. In dem gänzlichen Fehlen solcher Widerstandsunterschiede besteht eben das Problematische im Benzol; sowohl die Thielesche wie die Armstrongsche Formel verschleiern das Problem nur; sie lösen es nicht. An dem gesättigten Charakter würde auch eine Benzolformel mit dreiwertigem Kohlenstoff scheitern.

Willstätter lehnt die Kekulésche Formel neuerdings ab, weil sie, wie schon gesagt, die Verschiedenartigkeit von Benzol und Cyklooktatetraen nicht zu erklären vermöge; aus demselben Grunde verwirft er auch, und zwar hierbei mit vollem Recht, die Thielesche Formel, endlich auch noch die Wernerschen und Knoevenagelschen Anschauungen. Nun ist aber auch bei Annahme der zentrischen Formel für das Benzol der Unterschied zwischen diesem und dem Tetraen ein recht zweifelhafter. Willstätter konstruiert sich diesen Unterschied, indem er das Benzol als Sechs-, das Tetraen als Achtring auf das Papier hinschreibt und nun die Entfernungen der Kohlenstoffatome vom Mittelpunkt mißt; dabei findet er die Entfernungen für das Tetraen natürlich größer als für das Benzol und nimmt an, wegen dieser größeren Entfernung komme eine innere Absättigung im Achtring nicht zustande. Nun ist es aber recht unwahrscheinlich, daß sich in einem derartigen Achtring die C-Atome so brav im Ringelreihen in einer Ebene aufstellen. Allein schon die Leichtigkeit, mit der bei diesen Achtringen Brückenbindungen eintreten, beweist, daß die C-Atome eher näher beieinander liegen als im Benzol, wo derartige Brücken sich niemals bilden, obwohl auf dem Papier auch die C-Atome im Sechsring sich viel näher liegen als im Achtring.

Der Kekuléschen Benzolformel wurde von mir eine Deutung gegeben, welche mir den Unterschied zwischen dem Benzol und dem Cyklooktatetraen mindestens ebensogut zu erklären scheint wie die Willstättersche Entfernungstheorie. Meine Hypothese[1]) geht aus von einer physikalischen Eigentümlichkeit, welche allen echten Benzolderivaten eigen ist und allen Nichtbenzolen fehlt, der Fluorescenz. Bei der Fluorescenz wird von den Benzolabkömmlingen Energie (Licht) aufgenommen und in Form anderen Lichtes wieder ausgegeben. Da der Körper dabei nicht verändert wird, kann es sich nur um einen rückläufigen oder kreisförmigen Prozeß handeln. Meine Hypothese nimmt an, bei Doppelbindungen finde eine Oszillation der Atome, eine Art Schaukelbewegung um die Mittellinie zwischen den vier an der Doppelbindung beteiligten Affinitätspunkten statt, wie sie Fig. a—c in den schwarzen Punkten schematisch andeutet.



XI.

Diese Schaukelbewegung vermag unter Umständen bis zur Losreißung der an der Affinität beteiligten Elektronen zu führen (Luminiscenz und Elektronenemission), im allgemeinen wird sie sich nicht bemerkbar machen.

Im Benzol sind nun bei Zugrundelegung der Kekuléschen Formel die Doppelbindungen abwechselnd und im Ring angeordnet; dadurch wird ein kreisförmiger Umschlag der Doppelbindungen ohne Veränderung der Struktur ermöglicht. Die einfallende Lichtenergie soll zu einer Verstärkung der Oszillation verbraucht werden; dann können bei den Umschlagbewegungen vorübergehend Elektronen aus ihrem Verband losgerissen werden, die nach erfolgtem Umschlag wieder in den Verband

[1]) Ann. Chem. 360, 131 (1908).

zurückkehren; diese losgerissenen Valenzelektronen werden als Träger der Fluorescenzlichtemission angesehen.[1])

Diese Umschlaghypothese erklärt auch den gesättigten Charakter des Benzols; das Ganze bildet ein geschlossenes Bewegungssystem, das gegen außen keine Angriffspunkte bietet.

Auf dieselbe Doppelbindungshypothese führte ich auch die Erscheinung der Farbe zurück.[2]) Wenn von drei miteinander verknüpften Atomen Doppelbindungen ausgehen,

XII.

so tritt die Möglichkeit einer rhythmischen Gleichmäßigkeit in der Oszillationsbewegung ein; die Schwingungsphasen werden gleich, wie es in Fig. XI durch die kleinen Ringe angedeutet ist, wenn man sich die unteren Atome durch einfache Bindungen verknüpft denkt. Diese rhythmische Bewegung antwortet auf bestimmte Lichtwellen, die dann aus dem einstrahlenden Licht herausgenommen werden, d. h. der Körper wird farbig. Ob eine solche Möglichkeit zu rhythmischen Schwingungen vorhanden ist, läßt sich an den chemischen Formeln rein äußerlich daran erkennen, daß man an ihr mindestens drei an einfach verknüpften C-Atomen sitzende Doppelbindungen parallel schreiben kann, ohne den Formeln eine unnatürliche, von der Ring- oder Vieleckform abweichende Gestalt zu geben. Außer dieser ersten Art Parallelschaltung, die für die meisten echten Farbstoffe, besonders die vom chinoiden Typus, zutrifft, nahm ich noch eine zweite, eine molekulare an[3]); auch wenn zwei Moleküle derartig in Molekularverband treten können, daß drei oder mehr Doppelbindungen rhythmisch — in der Schreibweise parallel — gestellt werden können, kann Farbe eintreten. Bei dieser zweiten Art ist vorausgesetzt, daß derartig gestellte Doppelbindungen sich gegenseitig zu beeinflussen und in ihrer Stellung festzuhalten vermögen. Ohne weiteres folgt aus der Hypothese, daß Farbe mit der stabilen und Fluorescenz mit der labilen Doppelbindung sich gegenseitig ausschließen, wenn

---

[1]) Näheres vgl. Ann. Chem. **360**, 135—139.

[2]) Ann. Chem. **360**, 143 (1908); dies. Journ. [2] **74**, 368 (1906).

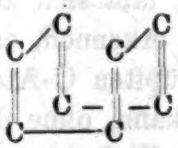
[3]) Ann. Chem. **360**, 146.

nicht mindestens zwei Benzolkerne, ein chinoider und ein benzoider, gleichzeitig vorhanden sind, wie das die Erfahrung stets bestätigt; die bisher aufgetauchten Ausnahmen beziehen sich durchweg auf Fälle zweifelhafter Konstitution.

Das von Willstätter entdeckte Cyklooktatetraen stellt nun einen sehr interessanten Fall dar. Einmal enthält es die Doppelbindungen in derselben kreisförmigen Anordnung wie das Benzol; es könnte also theoretisch auch dieselbe Umschlagsbewegung wie das Benzol und damit die Fluorescenz und die übrigen Eigentümlichkeiten des Benzols zeigen. Theoretisch unbedingt notwendig wäre das Erfolgen dieser Bewegung nicht; möglicherweise ist für das gleichzeitige Umschlagen, das im Dreidoppelbindungssystem des Benzolsechsrings vor sich geht, das Achtringsystem mit seinen vier Doppelbindungen zu schwerfällig. Das Oktatetraen bietet aber noch eine zweite Möglichkeit; im Gegensatz zum Benzol kann man hier nicht nur drei, sondern sogar vier Doppelbindungen parallel schreiben. Allerdings gehen hier die parallelen Doppelbindungen nicht von

XIII.

XIV.



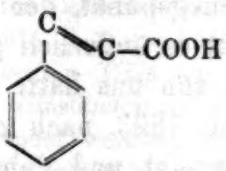
XV.

drei bzw. vier aneinander hängenden Kohlenstoffatomen aus; wenn also hier Parallelschaltung eintritt, muß sie mehr der zweiten molekularen Art entsprechen. Das läßt sich nun gerade beim Cyklooktatetraen besonders leicht vorstellen; man braucht nur anzunehmen, die Kohlenstoffkette verlaufe nicht ringförmig in einer Ebene wie auf dem Papier, sondern entweder spiralig oder mit einer Abbiegung in der Mitte (Fig. XIV und XV); dann kann sehr leicht zu zwei Doppelbindungen eine dritte oder auch vierte räumlich so nahe gerückt werden, daß sie sich gegenseitig beeinflussen und in ihrer Stellung festhalten.

Selbstverständlich hört dann die Umschlagsfähigkeit auf; d. h. der Körper darf dann keine Fluorescenz, sondern höchstens Farbe besitzen; er hat dann chemisch nicht mehr die Eigenschaften eines Benzols, sondern die eines Chinons. Tatsächlich

ist das Tetraen Willstätters farbig, gelb, und verhält sich ähnlich wie ein Chinon. Es besteht also durchaus die Möglichkeit, die Kekulésche Benzolformel trotz der abweichenden Eigenschaften des Cyklooktatetraens beizubehalten, wenn man ihr meine Deutung zugrunde legt; diese Eigenschaften widerlegen die Benzolformel Kekulés so wenig wie die Eigenschaften der o- und p-Chinone.[1])

Bei dieser Gelegenheit darf ich vielleicht noch auf ein Weiteres hinweisen. Die Zimtsäureisomerien haben in der letzten Zeit außerordentlich viel Aufmerksamkeit erregt, weil sie sich mit unseren gewöhnlichen Isomeriedeutungen nicht erklären lassen. Nun besitzt die Zimtsäure in der Seitenkette eine Doppelbindung, die möglicherweise sich räumlich zu einer Doppelbindung des Benzols so lagern kann, daß die beiden Bindungen sich beeinflussen und in dem obengenannten Sinn stabilisieren. Das brauchte bei zwei Doppelbindungen noch nicht zur Farbe zu führen; aber es hätte nach meiner Hypothese zur Folge, daß die Umschlagsbewegung im Benzol und damit die Fluorescenz aufgehoben würde; es müßte dann also



Zimtsäuren mit parallel geschalteter Seitendoppelbindung und ohne Fluorescenz und solche mit nicht parallel geschalteter mit Fluorescenz geben, d. h. meine Hypothese ließe sich möglicherweise an den isomeren Zimtsäuren durch Fluorescenzunterschiede experimentell nachprüfen. Leider stehen mir die Mittel hierzu nicht zur Verfügung; aber vielleicht greift ein anderer die Anregung auf.

[1]) Inzwischen [Ber. 45, 1464 (1912)] hat Willstätter selbst zuerst einen direkten chemischen Beweis für drei Doppelbindungen im Benzol gebracht, soweit das überhaupt möglich ist.

Zur Kenntnis des Ghedda- oder ostindischen Wachses;

von

A. Lipp und **E. Kuhn.**

[Mitteilung aus dem org.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule München.] [1])

I. Alkohole und Kohlenwasserstoffe.

Seit etwa $1^1/_2$ Dezennien kommt über Bombay aus Ostindien eine Wachssorte unter obiger Bezeichnung in größerer Menge in den europäischen Handel. Nach Hooper[2]) wird es von drei unserer Honigbiene (Apis mellifica) nahe verwandten Bienenarten, nämlich von A. dorsata, A. florea und A. indica geliefert.

Es unterscheidet sich in seinen Eigenschaften von dem Wachs der Honigbiene durch eine auffallende Zähigkeit und Plastizität, sowie durch einen etwas niedrigeren, verhältnismäßig sehr konstanten Erstarrungspunkt, der zwischen 59° und 58,5° liegt. Im übrigen gleicht es äußerlich ganz dem gewöhnlichen Bienenwachs. Der eine von uns hatte dieses Wachs schon in in den Jahren 1892 und 1893 nach den üblichen Methoden auf seine Reinheit untersucht und dabei gefunden, daß seine Säure- und Ätherzahl von den entsprechenden Zahlen des gewöhnlichen Bienenwachses wesentlich verschieden sind, trotzdem aber als ein reines Produkt erklärt, da Beimengungen, wie sie für Bienenwachs gebräuchlich sind, nicht nachgewiesen werden konnten. Eine Mitteilung darüber wurde nicht veröffentlicht. Zu ähnlichen Resultaten kam später (1897) G. Buchner[3]), wie aus verschiedenen Publikationen hervorgeht. Während die Säurezahl des gewöhnlichen in- und ausländischen Bienenwachses zwischen 18 und 21 und die Ätherzahl zwischen 72 und 76 schwankt, liegen die entsprechenden Zahlen nach zahlreicheren Untersuchungen des einen von uns

---

[1]) Vgl. Eugen Kuhn, Dissert. Techn. Hochsch. München 1909.

[2]) Pharm. Journ. 1904, S. 505.

[3]) Z. f. öffentl. Chem. 1897, S. 570; ferner Chem.-Ztg. 1901, S. 21 u. 37; 1905, S. 79.

für das ostindische Wachs zwischen 5—7,5 und 86—92.[1]) Auffallend für das ostindische Wachs ist die niedrige, verhältnismäßig konstante Säurezahl und die hohe Ätherzahl, die innerhalb weiterer Grenzen schwankt, aber bei unzweifelhaft reinen Sorten sich innerhalb der eben angegebenen Zahlen bewegt.[2])

[1]) Vgl. Buchner, Chem.-Ztg. 1901, S. 21 u. 37; 1905, S. 79; 1906, S. 529; Berg, Chem.-Ztg. 1903, S. 752.

[2]) Der Annahme, daß die Ätherzahlen unverfälschten ostindischen Wachses innerhalb weiterer Grenzen schwanken, als oben angegeben wurden, kann ich nicht beistimmen. Die angeführten Säure- und Ätherzahlen sind die höchsten und niedrigsten Zahlen, die bei der Untersuchung von 30 unzweifelhaft reinen Proben Gheddawachses gefunden wurden. Alle Proben wurden nach einheitlichem Verfahren durch zweistündiges Kochen mit überschüssigem n/2-alkoholischem Kali am Rückflußkühler verseift. Wird nach dem Zurücktitrieren die verseifte Masse von dem größten Teil des Alkohols befreit und der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, so gibt das reine ostindische Wachs fast klare oder doch nur schwach trübe Flüssigkeiten. Wachssorten mit wesentlich niedrigeren Ätherzahlen als 86 geben dagegen bei dieser Behandlung mehe oder weniger stark trübe Flüssigkeiten und es läßt sich daraus durch längeres Erwärmen und Umschmelzen der abgeschiedenen Massen mit Wasser Paraffin oder Ceresin in Substanz isolieren. Die von Buchner (Z. f. öffentl. Chem. 1911, S. 1) empfohlene Behandlung des mit Wasser abgeschiedenen unverseiften Teils aus den Wachsproben mit Essigsäureanhydrid kann unter Umständen mit Vorteil zur Isolierung des Paraffins oder Ceresins angewendet werden, ist aber mit Umsicht auszuführen. Da nämlich Paraffin selbst in heißem Essigsäureanhydrid etwas löslich ist, und zwar je nach dem Schmelzpunkt des Paraffins in verschiedener Menge, wird beim Erhitzen der auf Paraffin zu prüfenden Massen mit Essigsäureanhydrid nicht alles Paraffin ungelöst bleiben und sich auf der Oberfläche in der Wärme als ölige Schicht, die nach dem Erkalten eine Scheibe bildet, abscheiden, sondern es löst sich ein Teil davon auf und krystallisiert beim Erkalten aus der Lösung aus. Dieser Teil ist nach Buchners Vorschrift nicht als Paraffin anzusehen und geht als solches verloren. Den Beweis dafür, daß nach dieser Methode größere Mengen von Paraffin der Beobachtung entgehen können, brachte Buchner selbst durch die Untersuchung eines Gemisches von Wachs mit 20prozent. Paraffin. Daraus konnten nach dem empfohlenen Verfahren nur 5,3 % Paraffin isoliert werden, die übrigen 14,7 % entzogen sich der Bestimmung (a. a. O.). Kleinere Mengen von Paraffin können daher nach diesem Verfahren übersehen werden. Leider wird das ostindische Wachs in neuerer Zeit häufig mit Paraffin oder Ceresin sowie mit Talg und wohl auch mit fetten Ölen verfälscht. In Wachssorten mit Ätherzahlen über 93 ließen sich erheblichere Mengen Glycerin nachweisen. Es wäre ein großes Verdienst, wenn es den Handelsfirmen ge-

Die Summe der Säure- und Ätherzahl oder die sogenannte Verseifungszahl ist in beiden Wachsarten fast gleich, nämlich 90–97 bzw. 99.

Diese Tatsache konnte zur Annahme verleiten, daß die wesentlichen Bestandteile in beiden Wachssorten im ganzen und großen die gleichen seien und nur die gegenseitigen Mengen sich verschoben hätten, daß also im ostindischen Wachs die Menge der freien Säuren geringer sei als im Wachs der Honigbiene, hingegen die Menge der Ester eine größere. Diese Ansicht wurde auch von Buchner ausgesprochen, ohne daß er dafür sichere Anhaltspunkte hatte.[1]) Unter dieser Voraussetzung und auf Grund einiger analytischen Daten berechnete Buchner auch die ungefähren Mengen von Palmitin- und Cerotinsäure sowie des Melissylalkohols und der Kohlenwasserstoffe im Gheddawachs. Außerdem lag aber die Möglichkeit vor, daß dieses Wachs andere Bestandteile enthalte als das Wachs der Honigbiene. Um darüber eine Entscheidung zu treffen, mußte eine eingehende wissenschaftliche Untersuchung, die sich nicht nur auf analytisch ermittelte Zahlen stützt, ausgeführt werden. Im folgenden werden die Resultate einer solchen Untersuchung, soweit sie sich zunächst auf die Alkohole und Kohlenwasserstoffe dieser Wachssorte beziehen, mitgeteilt.

Vorweg möge gleich erwähnt werden, daß das Gheddawachs als wesentliche Bestandteile einen anderen Alkohol und andere Säuren enthält, als das Wachs der Honigbiene, außerdem aber auch solche Bestandteile, wie sie im gewöhnlichen Wachs vorkommen. Daher trifft die Voraussetzung Buchners nicht zu und seine Angaben über die Bestandteile des Gheddawachses und deren gegenseitigen Mengen sind hinfällig.

Als Ausgangsmaterial wurde ostindisches Wachs benützt, das alle Zeichen der Reinheit besaß und bei der analytischen Untersuchung sich als unverfälscht erwies. Es wurde von der k. b. Hofwachswarenfabrik Jos. Gautsch in München uns zur Verfügung gestellt.

---

länge, die Verfälschungen dieses an und für sich schönen Naturproduktes zurückzudrängen. A. L.

[1]) Chem.-Ztg. 1905, S. 32; 1906, S. 529.

Das Wachs bildete eine bräunlich-gelbe Masse mit kleinkörnigem Bruch. Bei Sommertemperatur war es sehr zähe und plastisch, bei niedrigerer Temperatur dagegen ziemlich spröde. In der Wärme löst es sich ziemlich leicht in Benzol und Petroläther, schwer dagegen in Alkohol. Sein Schmelzpunkt lag bei 62°—63°, der Erstarrungspunkt bei 59°—58°. Säure- und Ätherzahl wurden in üblicher Weise bestimmt. Für die Ermittlung der letzteren wurde zwei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht.

	Säurezahl:	Ätherzahl:
1.	6,1	91,5
2.	5,8	90,8

Aus der verseiften Probe wurde nach dem Zurücktitrieren des überschüssigen Alkalis der größte Teil des Alkohols durch Erhitzen verdampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit kochendem Wasser wurde eine Flüssigkeit erhalten, die nur eine sehr schwache Trübung zeigte.

Im Prinzip wurde die eingehende Untersuchung in der Weise ausgeführt, daß wir eine größere Menge des Wachses völlig verseiften, die erhaltene Seife nach dem Trocknen mit grobkörnigem Sand mischten und das Gemisch einer fraktionierten Extraktion mit Petroläther vom Sdp. 27°—70° unterwarfen. Dadurch konnten die im Wachs enthaltenen Kohlenwasserstoffe sowie die bei der Verseifung entstandenen Alkohole, die in Petroläther löslich sind, von den Säuren, die als unlösliche Kaliumsalze vorlagen, leicht getrennt werden. Die Petrolätherauszüge wurden dann weiter verarbeitet. Es wurden verschiedene Versuche in dieser Weise ausgeführt, wovon einer genauer beschrieben sei.

160 g Wachs wurden mit 1600 ccm n/2-alkoholischem Kali 8 Stunden lang im lebhaft siedenden Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die durch Zurücktitrieren mit n/2-Salzsäure erhaltene neutrale Lösung wurde in eine größere Menge heißen Wassers gegossen und dann auf dem Wasserbade eingedampft, nachdem durch einen besonderen Versuch festgestellt worden war, daß sich außer Wasser- und Alkoholdämpfen nichts verflüchtigte. Der Rückstand wurde mit reinem Quarzsand gemischt, gut getrocknet und im Soxhletapparat mit Petroläther fraktioniert ausgezogen, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden.

Fraktion	Dauer der Extraktion	Schmelzp. der beim Abkühlen sich ausscheidenden Anteile
1.	½ Std.	62°—66°
2.	½ „	62°—71°
3.	1 „	72°
4.	1 „	73°
5.	1 „	74°
.	.	.
.	.	.
.	.	.
.	.	.
.	.	.

Es wurde noch eine Reihe weiterer Fraktionen gemacht, bis der Petroläther nichts mehr aufnahm. Alle diese Fraktionen von der fünften an bis zur letzten gaben beim Erkalten Ausscheidungen, die bei 74° schmolzen. Die Mutterlaugen von den Ausscheidungen aus den ersten vier Fraktionen wurden vereinigt und der Verdunstung überlassen. Dabei wurde ein Produkt vom Smp. 62°—70° erhalten, welches nebst den anfänglichen Ausscheidungen aus den ersten drei Fraktionen einstweilen beiseite gestellt wurde. Die bei 73° und 74° schmelzenden Produkte aller Fraktionen wurden vereinigt der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Die aus der verdünnten Petrolätherlösung auskrystallisierenden Anteile schmolzen stets bei 74°. Eine Zerlegung des Produktes oder eine Erhöhung des Schmelzpunktes konnte auf diesem Wege nicht erreicht werden. Auch bei Anwendung von Äther, Alkohol und Benzol als Lösungs- und Krystallisationsmittel sind keine anderen Resultate erzielt worden.

Das bei 74° schmelzende Produkt wurde der Sicherheit wegen ein zweites Mal mit alkoholischem Kali verseift, die verseifte Masse in ähnlicher Weise behandelt, wie oben erwähnt, und neuerdings mit Petroläther fraktioniert ausgezogen. Allein wieder resultierten aus den verschiedenen Fraktionen Stoffe mit dem gleichen Smp. von 74°. Aus diesen Resultaten durfte der Schluß gezogen werden, daß schon ein ziemlich einheitliches Produkt vorlag.

Die so gewonnene Substanz ist bei gewöhnlicher Tempe-

ratur in Äther und Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht in Benzol und Chloroform. In der Wärme löst sie sich auch in den beiden ersten Medien leicht auf. Am schönsten krystallisiert sie aus Petroläther, der sie in der Kälte schwer, leicht aber in der Wärme löst. Aus verdünnter Petrolätherlösung scheidet sie sich in dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen oder auch feinen Nadeln aus, weniger verdünnte Lösungen lassen sie meist in Nädelchen mit moosartiger Anordnung zur Abscheidung gelangen. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrannte der Körper leicht ohne Rückstand. Er war stickstofffrei.

1. 0,1738 g gaben 0,5226 g CO_2 und 0,2236 g H_2O.
2. 0,2017 g gaben 0,6054 g CO_2 und 0,2544 g H_2O.

Berechnet für:			Gefunden:		
Cerylalkohol	C	H	C	H	
$C_{26}H_{54}O$	81,67	14,13	I. 82,01	14,29	%
Myricylalkohol					
$C_{30}H_{62}O$	82,19	14,15	II. 81,85	14,01	„ .

Die Analysenresultate stimmen somit auf einen höheren Alkohol der Fettreihe oder auf ein Gemisch solcher Alkohole. Eine Entscheidung für einen bestimmten Alkohol gestatten diese Zahlen nicht, da die Prozente von Kohlenstoff und Wasserstoff für die benachbarten Alkohole zu wenig voneinander verschieden sind. Auch konnten geringe Mengen von einem oder von mehreren Kohlenwasserstoffen noch beigemengt sein. Die nächste Aufgabe war daher, den Beweis zu erbringen, daß die Substanz einheitlich ist. Am geeignetsten schien uns hierzu die Überführung der Alkohole in die entsprechenden Säuren nach Dumas und Stas[1]), welches Verfahren von Hell[2]) weiter ausgebildet wurde.

Überführung des Produktes vom Smp. 74° in die entsprechende Säure.

Zu diesem Zwecke wurde das Ausgangsmaterial in mehreren Portionen verarbeitet, von welchen Versuchen einer genauer beschrieben sei. 10 g Substanz vom Smp. 74° wurden mit 40 g Natronkalk innig gemischt, in ein einseitig zugeschmolzenes Rohr gefüllt und dann noch eine Schicht reinen Natronkalks

[1]) Ann. Chem. 35, 129. [2]) Ebenda 223, 269.

vorgelegt. Nachdem über dem Gemisch für einen Kanal gesorgt war, wurde das offene Ende mit einem Gasleitungsrohr verschlossen und das Gemisch in einem Luftbade erhitzt bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung, die bei etwa 280° begann. Die dabei erreichte höchste Temperatur war 286°. In anderen Fällen wurde auf 300°—310° erhitzt. Nach dem Erkalten zogen wir das Gemisch mit Petroläther aus, um etwa unveränderten Alkohol und Kohlenwasserstoff zu entfernen. Es konnte jedoch nur eine sehr geringe, nicht weiter beachtenswerte Menge eines Produktes von undeutlichem Schmelzpunkt extrahiert werden. Daraus folgt, daß Kohlenwasserstoffe überhaupt nicht oder doch nur in ganz minimaler Menge und ebenso auch kein unveränderter Alkohol vorhanden waren. Eine Probe des mit Petroläther ausgezogenen Natronkalkgemisches wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging mit den Wasserdämpfen keine Säure mit über. Nach dieser Konstatierung wurde die durch Erhitzen mit Natronkalk gebildete Säure mittels verdünnter Salzsäure freigemacht. Zur vollständigen Zersetzung der fettsauren Salze mußte wiederholt mit Salzsäure eingedampft sowie die abgeschiedene Säure öfter in salzsäurehaltigem Wasser umgeschmolzen werden, um sie völlig frei von Seife zu erhalten. Viel einfacher gelingt die Zersetzung, wenn man die Seife mit warmem Ligroin und salzsäurehaltigem Wasser ausschüttelt. Die gut getrocknete Säure wurde dann mit Quarzsand gemischt und im Soxhletapparat mit Petroläther fraktioniert extrahiert. Der Schmelzpunkt der aus sämtlichen Fraktionen erhaltenen Säuren lag bei 77°—78°. Daraus folgt, daß nur eine einzige Säure vorliegen konnte und daher in dem Ausgangsmaterial auch nur ein einziger Alkohol und nicht ein Gemisch von mehreren. Aus 20 g Alkohol wurden 20 g Säure erhalten.

Aus Petroläther krystallisiert die Säure in Nädelchen, die meist zu warzigen Aggregaten verwachsen sind. Aus Äther erhält man sie ebenfalls in feinen weißen Nädelchen vom Smp. 77,5°. In Kalilauge ist sie völlig löslich, die alkoholisch-wäßrige Lösung zeigt saure Reaktion. In der Kälte ist die Säure in Äthylalkohol, Petroläther, Ligroin und Eisessig schwer, in Methylalkohol sehr schwer, in Äther, Benzol und Chloroform ziemlich leicht löslich. In der Wärme löst sie sich

in diesen Flüssigkeiten bis auf den Methylalkohol leicht auf, in letzterem ist sie auch in der Wärme schwer löslich.

1. 0,1510 g gaben 0,4372 g CO_2 und 0,1808 g H_2O.
2. 0,1550 g gaben 0,4500 g CO_2 und 0,1880 g H_2O.

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_{26}H_{52}O_2$	$C_{30}H_{60}O_2$	I.	II.
C	78,78	79,65	78,96	79,17 %
H	13,13	13,27	13,29	13,47 „ .

Um die Molekulargröße der vorliegenden Säure zu bestimmen, eignet sich am besten die Neutralisationszahl. Die Säure wurde wiederholt aus Petroläther umkrystallisiert. Sie schmolz dann bei 77,5°—78°. Die heiße alkoholische Lösung der abgewogenen Säure wurde nach Zugabe von Phenolphthalein bis zur bleibenden Rotfärbung mit n/2-alkoholischer Kalilösung versetzt.

	Substanzmenge	Verbrauchte n/2-Kalilösung	Neutral.-Zahl
I.	1,0305 g	5,15 ccm	139,93
II.	0,9654 g	4,9 „	142,11
III.	0,9482 g	4,75 „	140,26

Das Mittel aus den drei gefundenen Zahlen ist 140,8 und kommt der theoretischen Neutralisationszahl der Cerotinsäure, nämlich 141,7, am nächsten, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

Säure	Molekulargewicht	Theoretische Neutr.-Zahl
$C_{25}H_{50}O_2$	382	146,8
$C_{26}H_{52}O_2$	396	141,7
$C_{27}H_{54}O_2$	410	136,8

Henriques[1]) gibt den Schmelzpunkt der Cerotinsäure zu 78,5°, welcher mit dem für unsere Säure gefundenen fast übereinstimmt. Daher kann nur Cerotinsäure vorliegen. Dieser Befund wurde noch durch die Untersuchung nachstehender Derivate weiter begründet.

[1]) Ber. **30**, 1415. Vergl. ferner Marie, Ann. chim. phys. [VII] 7, 145.

Methylester, $C_{25}H_{51}.COOCH_3$. In die methylalkoholische Lösung der Säure wurde trockenes Salzsäuregas zuerst unter Erhitzen am Rückflußkühler, dann auch noch während des Abkühlens eingeleitet. Schon bei etwa 50° und beim weiteren Erkalten scheidet sich der Ester ab, der ausgewaschen und mehrfach aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Man erhält ihn so in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 60° schmelzen. Nafzger[1]) gibt für den Methylester der Cerotinsäure aus gewöhnlichem Bienenwachs den Smp. 60° an, Marie[2]) 62°.

Der Methylester ist in der Kälte schwer löslich in Petroläther sowie in Methyl- und Äthylalkohol, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform. In der Wärme löst er sich auch in den ersten drei Mitteln leicht auf.

1. 0,1330 g gaben 0,3840 g CO_2 und 0,1616 g H_2O.
2. 0,1436 g gaben 0,4152 g CO_2 und 0,1747 g H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{51}O_2CH_3$:	Gefunden: I.	II.
C	79,02	78,74	78,85 %
H	13,17	13,50	13,52 „ .

Cerotinsäureamid, $C_{25}H_{51}CONH_2$. Der Methylester der Cerotinsäure erwies sich gegen alkoholisches Ammoniak sehr widerstandsfähig, selbst beim vierstündigen Erhitzen damit auf 140°—160° blieb er fast unverändert. Das Amid wurde daher aus dem Säurechlorid mittels wäßrigen Ammoniaks gewonnen.[3]) Cerotinsäure wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorids zunächst gelinde und nach dem Aufhören der Salzsäuregasentwicklung noch eine Stunde lang im siedenden Wasser erwärmt. Allmählich wurde dann das Reaktionsprodukt in konzentriertes Ammoniak unter Abkühlen und Umschwenken eingetragen. Die ausfallende krümelige Masse wurde gut mit Wasser ausgewaschen und aus heißem Alkohol öfter umkrystallisiert. Dadurch erhält man das Amid in feinen weißen Nädelchen vom Smp. 106°. Marie[4]) gibt den Schmelzpunkt zu 109° an, nach ihm bildet es Krystallkörner. In der Kälte löst es sich schwer in Methyl- und

[1]) Ann. Chem. 224, 225.
[2]) Ann. chim. phys. (VII) 7, 195.
[3]) Vgl. Marie, Ann. chim. phys. (VII) 7, 206. [4]) A. a. O.

Äthylalkohol, Benzol, Ligroin und Eisessig, in der Wärme dagegen leicht. Schwer löslich, auch in der Wärme, ist es in Äther und Petroläther.

1. 0,2331 g gaben 0,6742 g CO_2 und 0,2831 g H_2O.
2. 0,1620 g gaben 0,4688 g CO_2 und 0,2013 g H_2O.
3. 0,2754 g gaben 9,1 ccm feuchten N bei 16° und 726 mm.

	Berechnet für $C_{26}H_{51}ONH_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	78,98	78,88	78,92	— %
H	13,80	13,49	13,80	— „
N	3,54	—	—	3,67 „ .

Cerotinsäureanilid, $C_{25}H_{51}.CO.NHC_6H_5$. Es wurde ähnlich wie Palmitinsäureanilid nach Hell und Jordanow[1]) dargestellt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol wurde es rein erhalten. Es bildet feine weiße Nädelchen vom Smp. 97°. Die Ausbeute ist fast theoretisch. In der Kälte ist es leicht löslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, dagegen schwer in Methylalkohol, Weingeist, Petroläther und Ligroin. In der Wärme löst es sich in den letzteren Medien leicht.

1. 0,1541 g gaben 0,4595 g CO_2 und 0,1722 g H_2O.
2. 0,1556 g gaben 0,4637 g CO_2 und 0,1732 g H_2O.
3. 0,1798 g gaben 5,2 ccm feuchten N bei 20° und 718 mm.

	Berechnet für $C_{26}H_{51}O.NHC_6H_5$:	Gefunden. I.	II.	III.
C	81,53	81,32	81,27	— %
H	12,10	12,42	12,37	— „
N	2,97	—	—	3,12 „ .

Die Eigenschaften der Cerotinsäure, ihres Methylesters und Amids mußten zur Identifizierung und auch zur Ergänzung der bisher in der Literatur angegebenen eingehender angeführt werden. Sie stimmen, soweit ein Vergleich möglich ist, mit den vorhandenen Angaben überein. Aus allen diesen Ergebnissen folgt, daß die bei 74° schmelzende Substanz aus dem Gheddawachs beim Erhitzen mit Natronkalk Cerotinsäure liefert. Daher ist die Substanz selbst

Cerylalkohol,

der zuerst von Brodie[2]) im chinesischen Insektenwachs aufgefunden wurde, das fast nur aus Cerotinsäure-Cerylester

[1]) Ber. 24, 943. [2]) Ann. Chem. 67, 180.

besteht. Später wurde er von Stürcke[1]) in geringer Menge im Carnaubawachs und von Schwalb[2]) gleichfalls in geringer Menge im gewöhnlichen Bienenwachs nachgewiesen. Streng genommen, ist nicht mit Sicherheit ermittelt, ob die Cerylalkohole aus den verschiedenen Ausgangsmaterialien identisch sind. Auch seine Formel wurde schwankend bald zu $C_{26}H_{53}OH$, bald zu $C_{27}H_{55}OH$ angenommen. Durch Henriques[3]) wurde festgestellt, daß der Cerotinsäure aus dem chinesischen Insektenwachs die Formel $C_{26}H_{52}O_2$ zukommt und entsprechend dem Cerylalkohol dieser Wachsart die Formel $C_{26}H_{53}OH$. Identisch mit den entsprechenden Verbindungen dürften nach Lewkowitsch[4]) Cerotinsäure und Cerylalkohol aus dem gewöhnlichen Binnenwachs sein. Nach den oben erwähnten Resultaten stimmte die Säure aus dem Cerylalkohol des Gheddawachses in Eigenschaften und Zusammensetzung mit der Cerotinsäure aus dem chinesischen Insektenwachs völlig überein, und daher kommt diesem Alkohol gleichfalls die Formel $C_{26}H_{53}OH$ zu. Seinen Eigenschaften nach, die ebenso wie seine Analyse weiter oben erwähnt sind, ist er identisch mit dem Cerylalkohol aus dem chinesischen Wachs und wahrscheinlich auch mit den Cerylalkoholen aus den anderen Wachsarten. Meist wird sein Schmelzpunkt zu 76°—79° angegeben.

Wir fanden für den reinsten Alkohol aus dem ostindischen Wachs den Schmelzpunkt zu 76°. Direkt aus der Wachsseife durch Extraktion mit Petroläther gewonnen, schmilzt er bei 74°. Wie schon erwähnt, gelang es nicht, diesen Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Weingeist oder Petroläther zu erhöhen oder überhaupt zu verändern.

Bei der Überführung des Alkohols in die entsprechende Säure durch Erhitzen mit Natronkalk wurde mehrmals beobachtet, daß eine kleine Menge organischer Substanz aus dem Natronkalkgemisch herausdestillierte und am kälteren Rohrende sich im festen Zustand absetzte. Dieser Teil lieferte beim Umkrystallisieren aus Petroläther schöne perlmutterglänzende Blättchen, welche glatt bei 76° schmolzen. Es drängte sich zunächst die Vermutung auf, daß ein Kohlen-

---

[1]) Ann. Chem. 223, 283.
[2]) Daselbst 235, 106.
[3]) Ber. 30, 1415 (1897).
[4]) Proc. Chem. Soc. 1890, S. 92.

wasserstoff vorliege. Allein die Analyse ergab die Zusammensetzung des Alkohols.

0,0746 g gaben 0,2230 g CO_2 und 0,0958 g H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{53}OH$:	Gefunden:
C	81,67	81,52 %
H	14,13	14,27 „ .

Daher versuchten wir durch Destillation des bei 74° schmelzenden Produktes im Vakuum ganz reinen Cerylalkohol zu gewinnen. 5 g davon wurden unter 10 mm Druck destilliert. Das erstarrte Destillat gab beim Umkrystallisieren aus Petroläther nicht die schönen perlmutterglänzenden Blättchen, sondern flache Nädelchen, die wieder den Smp. 74° besaßen. Es scheint demnach durch eine ganz geringe Menge einer Verunreinigung der Schmelzpunkt des Cerylalkohols herabgedrückt zu werden.

In eigenen Versuchen wurden auch die Mengen des Wasserstoffs bestimmt, welche abgewogene Gewichte des Alkohols beim Erhitzen mit Natronkalk lieferten und dadurch seine Molekulargröße nach Hell[1]) ermittelt.

I. 0,4012 g Alkohol gaben 1,0224 % H auf norm. Verh. bez.
II. 0,4436 g Alkohol gaben 1,0307 % H auf norm. Verh. bez.
III. 0,3763 g Alkohol gaben 1,0185 % H auf norm. Verh. bez.
IV. 0,3240 g Alkohol gaben 1,0480 % H auf norm. Verh. bez.

Daraus berechnen sich folgende

	I.	II.	III.	IV.
Mol.-Gew.:	391,23	388,10	392,74	381,67.
Mittel:	388,43.			

Berechnet für

$C_{26}H_{54}O$: 382,0 $C_{27}H_{56}O$: 396,0.

Auch diese Resultate sprechen für Cerylalkohol von der Formel $C_{26}H_{54}O$.

Benzoesäureester des Cerylalkohols, $C_{26}H_{53}OOC.C_6H_5$.

Nach Schotten-Baumann konnte er nicht in entsprechender Ausbeute erhalten werden, wohl aber beim Erhitzen des Alkohols vom Smp. 74° mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 140°. Nach einstündigem Erhitzen nahmen wir das erkaltete Reaktionsprodukt in Äther auf und schüttelten

[1]) Ann. Chem. 223, 269.

die Lösung längere Zeit mit Kalilauge durch. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb das Benzoat im unreinen Zustand zurück. Es wurde zunächst zweimal aus Benzol und dann mehrmals aus Weingeist umkrystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt von 50° bis zur Konstanz auf 53,5° stieg.

Das Benzoat krystallisiert aus Alkohol gut in kleinen weißen Nadeln, ist sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in der Kälte in Weingeist, Methylalkohol, Petroläther und Ligroin, leicht in der Wärme.

I. 0,1391 g gaben 0,4144 g CO_2 und 0,1530 g H_2O.
II. 0,1399 g gaben 0,4174 g CO_2 und 0,1513 g H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{53}.O.COC_6H_5$:	Gefunden: I.	II.
C	81,48	81,25	81,37 %
H	11,93	12,22	12,02 „ .

Aus dem Ester wurde durch Verseifen mit alkoholischem Kali der Cerylalkohol wieder abgeschieden. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther wurde er in Nädelchen vom Smp. 75° erhalten. Seine Analyse stimmte gut für $C_{26}H_{53}OH$.

I. 0,2462 g gaben 0,7371 g CO_2 und 0,3170 g H_2O.
II. 0,1994 g gaben 0,5991 g CO_2 und 0,2544 g H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{53}OH$:	Gefunden: I.	II.
C	81,67	81,65	81,94 %
H	14,13	14,30	14,17 „ .

Untersuchung der niedriger als Cerylalkohol schmelzenden Anteile.

Wie schon weiter oben erwähnt, wurden aus den ersten drei Fraktionen von der Extraktion des verseiften Wachses mit Petroläther, sowie aus der Mutterlauge von der ersten Krystallisation aus der vierten Fraktion Anteile erhalten, die tiefer als Cerylalkohol, nämlich bei 62°—70°, schmolzen. Ihre Menge war nur gering, weshalb von einer fraktionierten Destillation im Vakuum Abstand genommen und zur Trennung eine fraktionierte Krystallisation vorgenommen wurde.

Die vereinigten Ausscheidungen wurden in warmem Ligroin gelöst. Beim langsamen Erkalten schied sich daraus eine Substanz aus, die bei 72° schmolz und wohl hauptsächlich aus unreinem Cerylalkohol bestand. Ihre Menge war gering und

konnte vernachlässigt werden. Die Mutterlauge lieferte beim Verdunsten des Lösungsmittels nach einander drei Kystallisationen, die sämtlich aus perlmutterglänzenden Blättchen bestanden. Die Schmelzpunkte der drei Fraktionen waren: 65,5°, 62° und 57°—57,5°.

Die beiden ersten konnten ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit mehr oder weniger Cerylalkohol sein. Sie wurden vereinigt und mit Natronkalk auf 300° erhitzt, bis keine Wasserstoffentwicklung, die überhaupt nur gering war, mehr stattfand. Das Natronkalkgemisch wurde hierauf im Soxhletapparat mit niedrig siedendem Petroläther in zwei Fraktionen extrahiert. Der erste Auszug lieferte beim Erkalten einen Körper in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 68,5°—69°. Aus der zweiten Fraktion, sowie aus der Mutterlauge der ersten krystallisierten beim Verdunsten des Lösungsmittels etwas größere Blättchen vom Smp. 61°.

Die bei der oben erwähnten fraktionierten Krystallisation aus Ligroin erhaltene dritte Portion vom Smp. 57°—57,5° wurde gleichfalls mit Natronkalk erhitzt, wobei jedoch eine Wasserstoffentwicklung nicht wahrgenommen werden konnte. Beim Ausziehen des Natronkalkgemisches mit Petroläther wurden perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 58° erhalten.

Es wurden also durch diese Operationen wieder drei Produkte von den Schmelzpunkten: 68,5°—69°, 61° und 58° erhalten. Alle drei sind nach dem Ergebnis der Analysen Kohlenwasserstoffe.

Der Kohlenwasserstoff vom höchsten Schmelzpunkt wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen, silberglänzenden Blättchen erhalten, die bei 70° glatt schmelzen. Wie die beiden niedrig schmelzenden, ist er leicht löslich in Petroläther und Ligroin, schwer dagegen in kaltem Alkohol.

0,1280 g gaben 0,4018 g CO_2 und 0,1704 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{62}$:	Gefunden:
C	85,30	85,61 %
H	14,69	14,59 „ .

Es ist wohl nicht nötig, besonders zu betonen, daß die Analysenresultate auch für eine andere Formel stimmen würden. Eine nähere Untersuchung des Kohlenwasserstoffs

war vorderhand wegen mangelnden Materials nicht möglich. Nach Eigenschaften und Zusammensetzung dürfte dieser Kohlenwasserstoff identisch sein mit jenem, welchen Schwalb[1]) aus dem gewöhnlichen Bienenwachs isolierte und dafür den Smp. 68° fand. Wahrscheinlich ist er durch weitgehende Reduktion der Melissinsäure, die sich auch im ostindischen Wachs vorfindet, entstanden. Allerdings nimmt Schwalb an, daß der von ihm isolierte Kohlenwasserstoff identisch sei mit dem von Krafft[2]) aus Palmiton durch Reduktion erhaltenen. Dann müßte ihm aber die Formel $C_{31}H_{64}$ zukommen. Jedenfalls ist es wahrscheinlich, daß der von uns aufgefundene Kohlenwasserstoff in Zusammenhang mit der Melissinsäure steht. Nach den Resultaten der Analyse und nach dem Schmelzpunkt kann ihm auch die Formel $C_{31}H_{64}$ zukommen.

Der bei 61° schmelzende Kohlenwasserstoff absorbiert in Eisessiglösung kein Brom, so daß seine gesättigte Natur feststeht. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol wurden schöne silberglänzende Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt von 63,5° durch wiederholtes Umkrystallisieren sich nicht mehr änderte. Trotzdem muß vorderhand unentschieden bleiben, ob es ein einheitliches Produkt ist oder ein Gemisch des eben erwähnten Kohlenwasserstoffs mit dem folgenden darstellt. Letztere Annahme erscheint wahrscheinlicher.

Der bei 58° schmelzende Kohlenwasserstoff wurde ebenfalls öfter aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei blieb sein Schmelzpunkt konstant bei 58°. Er bildet silberglänzende Blättchen. In Eisessiglösung absorbiert er kein Brom.

0,1524 g gaben 0,4748 g CO_2 und 0,2148 g H_2O.

	Berechnet für $C_{28}H_{54}$:	Gefunden:
C	85,24	84,97 %
H	14,76	15,61 „ .

Der Wasserstoff wurde zu hoch gefunden. Die Menge des Kohlenwasserstoffs war nur gering und gestattete keine genauere Untersuchung. Er dürfte nach seinem Schmelzpunkt und seinen Eigenschaften identisch sein mit dem Kohlenwasserstoff vom Smp. 59,5°, den Schwalb[1]) in geringer

[1]) Ann. Chem. 235, 106.
[2]) Ber. 15, 1687 u. 1711; 16, 1714.

Menge aus dem gewöhnlichee Bienenwachs und Stürcke[1]) gleichfalls in sehr kleiner Menge aus dem Carnaubawachs erhielten.

Schwalb erteilt ihm die Formel $C_{27}H_{56}$. Wahrscheinlicher ist es aber, daß der Kohlenwasserstoff der Cerotinsäure entspricht, daher die Formel $C_{26}H_{54}$ besitzt oder Hexacosan[2]) ist.

Aus den vorstehend erwähnten Resultaten geht hervor, daß das ostindische Wachs, soweit die Alkohole in Betracht kommen, sich wesentlich von dem Wachse der Honigbiene unterscheidet. Es enthält nur einen Alkohol, und zwar den Cerylalkohol, der vorzugsweise als Ester darin vorkommt. Das gewöhnliche Bienenwachs hingegen enthält hauptsächlich Myricylalkohol und nur wenig Cerylalkohol als Ester. In beiden Wachsarten kommen aber die gleichen Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{54}$ und $C_{30}H_{62}$ vor.

Schließlich möge nochmals erwähnt werden, daß das ostindische Wachs sich ebenfalls nach den darin hauptsächlich als Ester enthaltenen Säuren wesentlich von dem gewöhnlichen Bienenwachs unterscheidet, wie in einer weiteren Abhandlung gezeigt werden soll.

---

[1]) Ann. Chem. 223, 283.

[2]) Vgl. Mabery, Ch. C. 1902, S. 1081 (II).

Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf einige aromatische Nitramine;

von

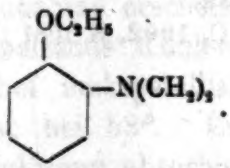
Frédéric Reverdin und **Franz Liebl.**

III. Mitteilung.

Derivate von o- und p-Phenetidin.

In der Mitteilung II[1]) hat der Eine von uns das Verhalten der Derivate des Methylanilins, des Methyl-p-anisidins und der Methyl-o- und p-toluidine konzentrierter Schwefelsäure gegenüber studiert. Es schien uns daher von Interesse zu prüfen, ob die beobachtete Reaktion für sekundäre, aromatische Nitramine als allgemein gültig angesehen werden kann und andererseits die Reaktion, wenn möglich, zu erklären. Zu diesem Zwecke stellten wir die entsprechenden Phenetidinderivate dar.

Dimethyl-o-phenetidin,



Wir haben diese Base, welche bisher noch nicht bekannt war, durch portionsweises Eintragen von 41 g o-Phenetidin in 76 g Methylsulfat, das auf 150° erhitzt wurde, dargestellt. Nach dem Erkalten und Zufügen von Natronlauge werden die öligen Basen abgehoben und alsdann bei gewöhnlicher Temperatur mit ca. 30 g Essigsäureanhydrid versetzt, um die primäre und sekundäre Base zu entfernen. Darauf wird mit Wasser verdünnt, mit Sodalösung neutralisiert und das Dimethyl-o-phenetidin mit Wasserdampf destilliert. Die Base

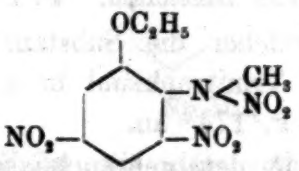
[1]) Dies. Journ. [2] 83, 163.

bildet ein farbloses Öl, Sdp. 218°—220°, färbt sich am Lichte leicht rosa und besitzt einen eigentümlichen Geruch. Die Ausbeute an dimethylierter Base betrug nur 35 %.

0,2400 g gben 0,6364 g CO_2 und 0,1882 g H_2O.
0,1892 g gaben 15,3 ccm N bei 20° und 721 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{15}ON$:	Gef.:
C	72,66	72,32 %
H	9,15	8,77 „
N	8,50	8,72 „ .

3,5-Dinitromethylnitramino-o-phenetidin,



Wurde dargestellt durch Eintragen von 5 g Dimethyl-o-phenetidin in 50 ccm Salpetersäure, $D = 1{,}4$, Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum Eintritt der Reaktion und Ausgießen auf Eis nach völligem Erkalten.

Das Nitramin krystallisiert aus Alkohol in blaßgelben Nadeln, F. P. 79°—80°. (Ausbeute 50 %.)

Leicht löslich in Äther, Aceton, Essigäther, Benzol und in kochendem Alkohol; schwer löslich in Ligroin.

Der Körper ist übrigens von Blanksma[1]) auf andere Weise dargestellt worden.

0,2068 g gaben 0,2846 g CO_2 und 0,0670 g H_2O.

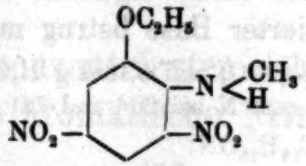
	Ber. für $C_9H_{10}O_7N_4$:	Gef.:
C	37,73	37,53 %
H	3,52	3,63 „ .

Erhitzt man das Nitramin mit Phenol, so erhält man durch Abspalten der Nitrogruppe, welche sich in der Aminogruppe befindet, das

---

[1]) Rec. 24, 41 (1905).

3,5-Dinitromonomethyl-o-phenetidin,

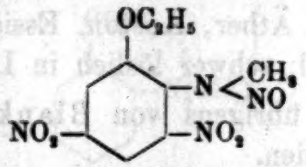


17 g des Nitramins werden mit 70 g Phenol während einer Stunde zum Kochen erhitzt, die erhaltene Schmelze wird mit Wasserdampf destilliert, die gebildeten Nitrophenole werden mit lauwarmer Sodalösung herausgelöst und das gereinigte Produkt aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute 8,2 g = 57 %. Orangefarbene Blättchen. F. P. 178°.

Blanksma[1]), welcher die Substanz durch Einwirkung von Methylanilin auf Trinitrophenol in alkoholischer Lösung herstellte, gibt als F. P. 174° an.

Der Körper ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich, dagegen löst er sich in der Wärme leicht in Essigäther, Benzol und in Essigsäure, weniger löslich in Alkohol. In Äther und Ligroin fast unlöslich.

3,5-Dinitromethylnitrosamino-o-phenetidin,



Zur Darstellung wurden 6 g des Dinitromonomethyl-o-phenetidins in 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, nach völliger Lösung mit Eis gekühlt und durch tropfenweisen Zusatz der erforderlichen Nitritmenge nitrosiert. Beim Ausgießen auf Eis scheidet sich das Nitrosamin als halbfeste Masse ab und bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbliche Nädelchen. F. P. 71°.

0,2007 g gaben 0,2932 g CO_2 und 0,0696 g H_2O.
0,0974 g gaben 18,7 ccm N bei 23,5° und 730 mm.

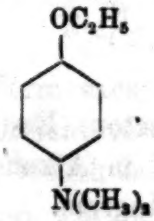
---

[1]) Rec. 24, 41 (1905).

	Ber. für $C_9H_{10}O_6N_4$:	Gef.:
C	39,97	39,84 %
H	3,72	3,87 „
N	20,76	20,60 „ .

Löslich in Essigäther, Essigsäure und in Benzol, wenig löslich in Äther und in kaltem Alkohol; unlöslich in Ligroin.

Dimethyl-p-phenetidin,

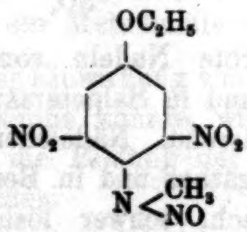


In gleicher Weise wie das ortho-Derivat hergestellt, geht das Dimethyl-p-phenetidin bei der Wasserdampfdestillation als bald erstarrendes Öl über; die erhaltenen Krystalle schmelzen bei 35°.

Diese Substanz wurde von Knorr[1]) durch Destillation des p-Äthoxyphenyltrimethylammoniumjodid gewonnen.

Um zum entsprechenden Dinitromethylnitramin zu gelangen, stellt man zweckmäßig zunächst das

3,5-Dinitromethylnitrosamino-p-phenetidin,



dar.

10 g Dimethyl-p-phenetidin wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und hierzu unter Kühlen 100 ccm HNO_3 (1,4) langsam zugegeben, wobei die Temperatur 20° nicht übersteigen soll.

---

[1]) Knorr, Ann. Chem. 293, 34.

Die Hauptmenge des Nitrosamins scheidet sich nach einiger Zeit in Form glänzender Blättchen ab, der Rest kann mit Wasser ausgefällt werden.

Ausbeute 13,1 g (80 %).

Aus Alkohol erhält man glänzende Blättchen, welche bei 108° schmelzen.

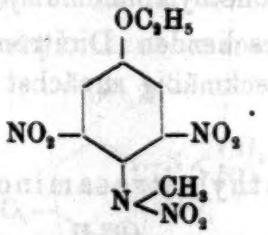
0,1982 g gaben 0,2902 g CO_2 und 0,0576 g H_2O.
0,0980 g gaben 18,1 ccm N bei 19° und 729 mm.

	Ber. für $C_9H_{10}O_8N_4$:	Gef.:
C	39,97	39,93 %
H	3,72	3,26 „
N	20,76	20,26 „ .

Leicht löslich in Aceton, Essigäther und in Essigsäure, gut löslich in Benzol und in Alkohol in der Wärme. Wenig löslich in Äther und in Ligroin.

Durch Oxydation mit Salpetersäure (1,52) bei Temperaturen bis zu 30° und Ausgießen auf Eis nach ca. 20 Minuten, erhält man das

3,5-Dinitromethylnitramino-p-phenetidin,



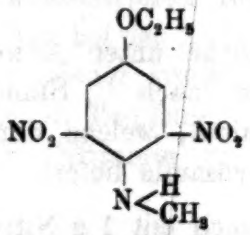
Leicht gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 95°. Löslich in Essigsäure und in Salpetersäure, hieraus in Form von Blättchen krystallisierend. Nädelchen aus Alkohol. Leicht löslich in Aceton, Essigäther und in Benzol. In Alkohol und in Essigsäure gut löslich; schwer löslich in Äther und in Ligroin.

0,2032 g gaben 0,2810 g CO_2 und 0,0640 g H_2O.
0,0992 g gaben 17,8 ccm N bei 21° und 723 mm.

	Ber. für $C_9H_{10}O_7N_4$:	Gef.:
C	37,73	37,71 %
H	3,52	3,53 „
N	19,62	19,32 „ .

Das beschriebene Nitramin liefert beim Kochen mit Phenol das

3,5-Dinitromonomethyl-p-phenetidin:



welches aus Alkohol in Form zackiger dunkelroter Krystalle anschießt. F. P. 98°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und in Essigsäure; schwer löslich in Äther und in Ligroin.

0,1886 g gaben 0,3088 g CO_2 und 0,0782 g H_2O.
0,0986 g gaben 15,9 ccm N bei 23° und 729 mm.

	Ber. für $C_9H_{11}O_5N_3$:	Gef.:
C	44,78	44,65 %
H	4,59	4,64 „
N	17,46	17,33 „

Die Konstitution dieser, als auch diejenige der vorhergehenden Verbindungen geht daraus hervor, daß der Dinitrokörper bei der Reduktion mit Zinnchlorür ein Metadiamin liefert. Durch Analogie mit den entsprechenden Toluidin- und Anisidinderivaten[1]) ist es sehr wahrscheinlich, daß sich die Nitrogruppen in der Stellung 3,5 befinden und nicht in 2,6, welche ebenfalls ein Metadiamin ergeben würde.

Beim Studium der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf diese Nitramine konnte, wie bei den früher untersuchten Nitraminen, die Bildung der entsprechenden Nitrosamine festgestellt werden.

Die Ausbeuten waren durchwegs schlechter, als bei den entsprechenden Anisidinen; die Phenetidinderivate sind leichter oxydierbar.

---

[1]) F. Reverdin und de Luc, dies. Journ. [2] 84, 554 (1911).

Das

3,5-Dinitromethylnitramino-p-phenetidin

löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe.

Bei einem Versuche unter Anwendung von 10 Teilen H_2SO_4 und Ausgießen, nach $^1/_4$ Stunde, auf Eis wurde eine verharzte Masse erhalten, welche durch Krystallisation aus Alkohol 10% an Nitrosamin liefert.

Ein anderer Versuch mit 1 g Nitramin, bei 2° ausgeführt und nach 40 Minuten ausgegossen, ergab 20% eines flockigen Niederschlags, der aus Alkohol krystallisiert, bei 107° schmilzt; die Mischprobe mit Nitrosamin zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Das

3,5-Dinitromethylnitramino-o-phenetidin

färbt die konzentrierte Schwefelsäure prachtvoll grün. Beim Lösen in 5 Teilen konzentrierter H_2SO_4 konnte ein Ansteigen der Temperatur von 20° auf 69° konstatiert werden; zugleich beobachtet man die Entwicklung von Stickoxyden. Auf Eis gegossen, scheidet sich eine harzartige Masse aus, welche beim Behandeln mit Alkohol 20% krystallisiertes 3,5-Dinitromonomethyl-o-phenetidin liefert. Es scheint demzufolge das Nitrosamin leicht verseifbar zu sein.

Löst man das Nitramin in 5 Teilen H_2SO_4 bei einer Temperatur von $-10°$, so geht die Farbe langsam von Grün in Gelb über und die Temperatur steigt auf 0°. Nach einer Stunde auf viel zerstoßenes Eis gegossen, erhält man 20% an Nitrosamin und aus den Mutterlaugen scheiden sich in starker Verdünnung 10% Dinitromonomethyl-o-phenetidin aus.

Wiederholt man die Operation in der Weise, daß man eine große Menge H_2SO_4 (30 Teile) anwendet, so beobachtet man ein Ansteigen der Temperatur von 22° auf 30° und nach ca. 15 Minuten ist völlige Lösung eingetreten. In diesem Falle scheiden sich beim Ausgießen auf Eis und

nachfolgendem Verdünnen mit viel Wasser 40% Dinitromonomethyl-o-phenetidin aus.

Die Untersuchungen der Phenetidinderivate haben also aufs neue die Bildung der Nitrosamine aus den Nitraminen durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bestätigt. Wir bemerken hierbei, daß bei der Auflösung in der Schwefelsäure häufig mehr oder minder starke Färbungen auftreten, welche in diesem Falle in bequemer Weise das Erkennen geringer Beimengen von Nitramin in unreinem Nitrosamin gestatten.

Die Untersuchungen, welche wir zur Erklärung des Reaktionsverlaufes ausführten, wurden mit den 3,5-Dinitro-o- und p-tolylmethylnitraminen ausgeführt, welche leicht in beliebiger Menge dargestellt werden können. Schon in früheren Publikationen wurde die Bildung geringer Gasmengen bei der Auflösung der Nitramine in der konzentrierten Schwefelsäure erwähnt; daher nahmen wir dieselbe im Vakuum vor und unterwarfen das entwickelte Gasgemisch der Analyse. In der Hauptsache wurden CO_2, O, N und in einigen Fällen außerdem noch Stickoxyde gefunden. Was den Reaktionsverlauf anbetrifft, ist es uns nicht gelungen, denselben einwandsfrei zu erklären.

Die Reduktions- und Oxydationsvorgänge, welche die Bildung des Nitrosamins begleiten, bewirken eine völlige Zerstörung eines Teils der Substanz, wie die Gasanalyse zeigt. Die Reaktion wechselt überdies mit scheinbar geringfügigen Bedingungsänderungen, so daß selbst unter Berücksichtigung der Analysenresultate die Aufstellung einer Gleichung unmöglich ist.

Möglicherweise wird die Nitrogruppe abgespalten, sie oxydiert einen Teil des Moleküls und fixiert sich wiederum als Nitrosogruppe.

Die Reaktion ist bei resistenten Nitraminen, wie z. B. beim Trinitromethylnitranilin, sehr langsam; bei ungenügend substituierten Nitraminen kann die Nitrogruppe dagegen wahrscheinlich in den Kern wandern und die Nitrosaminbildung ist dadurch verhindert.

Einige Erscheinungen deuten darauf hin, daß sich bei der Reaktion ein Zwischenprodukt, z. B. ein Isomeres, bildet; ausgearbeitete Methoden zur sicheren Entscheidung sind jedoch gegenwärtig nicht bekannt.

Für die Einzelheiten verweisen wir im übrigen auf die Originalarbeit.[1])

Herrn Prof. A. Häuptli (von Winterthur), welcher uns bei der Ausführung der gasanalytischen Arbeiten in liebenswürdiger Weise behilflich war, sprechen wir hiermit unsern besten Dank aus.

Genf, organisch-chemisches Laboratorium der Universität.[2])

---

[1]) Inaugural-Thèse Nr. 479, Genf 1912, Franz Liebl.

[2]) Wir benutzen die Gelegenheit dieser Veröffentlichung, um einen Druckfehler zu berichtigen, welcher in der erwähnten Dissertation mit unterlaufen ist. Die Überschriften und Formeln, welche sich auf Seite 62 und 63 unten befinden, sind leider vertauscht worden. Es handelt sich auf Seite 62 um das Dinitro-äthoxy-p-methylnitramin und Seite 63 um das Dinitro-äthoxy-o-methylnitramin.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

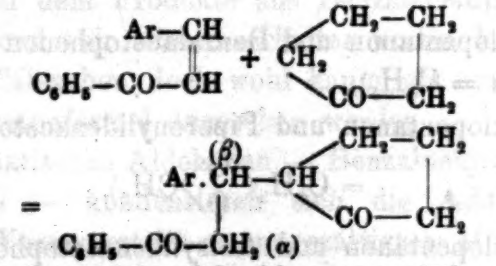
I. Semicyklische 1,5-Diketone der Cyklopentanreihe;

von

Hans Stobbe.

Unter dem Einflusse alkalischer Agentien vereinigt sich das Cyklopentanon mit ungesättigten Ketonen vom Typus des Benzalacetophenons, $Ar.CH{=}CH-CO.C_6H_5$, zu Verbindungen, die entweder auf direktem Wege nach der Gleichung I oder nach einem darauffolgenden Vorgange nach der Gleichung II aufgebaut sein können.

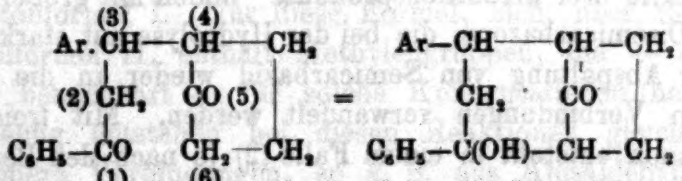
I



α-Benzoyl-β-aryl-β-cyklopentanonyläthan

(Formel I.)

II

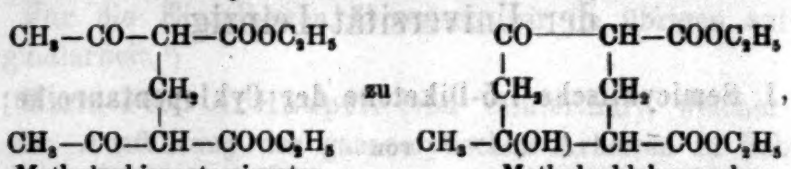


(Formel I) (Formel II.)

Nach Formel I wären sie 1,5-Diketone, deren eines Carbonyl in der Seitenkette, das andere im Ringe ist, und die demnach als „semicyklische 1,5-Diketone" bezeichnet werden.[1]) Nach Formel II wären sie „bicyklische Ketonalkohole", die aus den primär gebildeten Diketonen (I) durch intramolekulare Aldolbildung zwischen dem Carbonyl der Seitenkette und dem

[1]) Vgl. Ber. 35, 1445 (1902).

in 6-Stellung befindlichen Methylen des Ringes entstanden wären. Die zweite Deutung würde den vielen von P. Rabe[1]) studierten Reaktionen entsprechen, bei denen acyklische 1,5-Diketone zu monocyklischen Ketonalkoholen, z. B.



Methylenbisacetessigester — Methylcyklohexanolondicarbonsäureester

isomerisiert werden.

Die nachfolgende Untersuchung hatte also zu entscheiden, ob die „Additionsprodukte" wahre Diketone oder Ketonalkohole seien, oder ob sie gar tautomere Substanzen seien, die einmal nach Formel I, das andere Mal nach Formel II reagieren. Zunächst wurden drei solche Additionsprodukte dargestellt:[2])

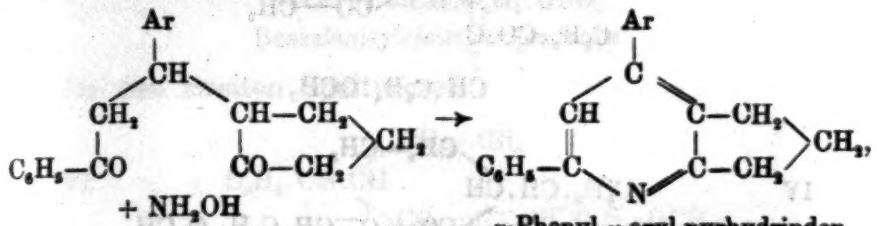
1. aus Cyklopentanon und Benzalacetophenon (Ar in obigen Formeln = C_6H_5),
2. aus Cyklopentanon und Piperonylidenacetophenon (Ar = $C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$),
3. aus Cyklopentanon und Anisylidenacetophenon (Ar = $C_6H_4.OCH_3$).

Alle drei „Additionsprodukte" bilden mit großer Leichtigkeit Disemicarbazone, die bei der Hydrolyse mit starken Säuren unter Abspaltung von Semicarbazid wieder in die ursprünglichen Verbindungen verwandelt werden. Mit freiem Hydroxylamin entsteht in einem Falle (2) je nach den Bedingungen ein Monoxim oder ein Dioxim, in einem anderen Falle (1), auch bei großem Überschusse der Base, immer nur ein Monoxim. Durch Kochen ihrer alkoholischen Lösungen mit Hydroxylaminchlorhydrat, oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Oxim- bzw. Dioximlösungen, ja sogar in einem

[1]) Ann. Chem. **323**, 83 (1902); **332**, 1 (1904); **360**, 265 (1908).

[2]) Über die Additionsprodukte aus Cyklopentanon und Benzalaceton, Benzalacetessigester, Benzalbenzoylessigester und Benzaldiacetylaceton wird später berichtet werden.

Falle (3) durch Einwirkung freien Hydroxylamins, resultieren in guter Ausbeute Pyrhydrindenderivate[1]),



α-Phenyl-γ-aryl-pyrhydrinden

tertiäre Basen, die gut krystallisierende Jodmethylate und teilweise auch recht beständige Salze (Hydrochloride, Sulfate, Pikrate, Dichromate und Chloroplatinate) liefern. Nach allen diesen Reaktionen verhalten sich die drei Additionsprodukte wie die wahren acyklischen 1,5-Diketone, $Ar.CO—CH_2—CH_2—CH_2.CO.Ar$[2]), so daß sie schon allein dieserhalb auch als wahre semicyklische 1,5-Diketone (Formel I) aufzufassen sind. Daß von dem Produkte aus Benzalacetophenon (1) nur ein Monoxim und kein Dioxim erhalten wurde, kann angesichts der anderen Tatsachen doch wohl kaum als ein Gegenbeweis gegen die Diketonformel angesehen werden.

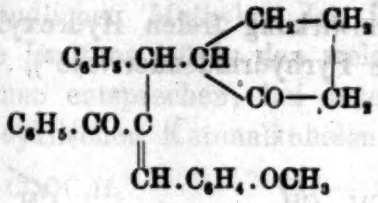
Mit aromatischen Aldehyden — Benzaldehyd, Anisaldehyd und Piperonal — kondensieren sich die Additionsprodukte leicht unter Wasseraustritt zu ungesättigten Monobenzyliden-, Monoanisyliden- und Monopiperonylidenderivaten — wieder Reaktionen, die nur verständlich werden bei Zugrundelegung der Diketonformel I. Nur diese Formel, nicht aber die Ketonalkoholformel II, enthält Methylengruppen, die — einem Carbonyl benachbart — für solche Kondensationen befähigt sind. Häufig entstehen bei diesen Reaktionen gleichzeitig zwei isomere Verbindungen, so z. B. aus Anisaldehyd und α-Benzoyl-β-phenyl-β-cyklopentanonyläthan zwei verschiedenfarbige Anisylidenderivate, die kurzerhand „Anisylidendiketone" genannt seien.

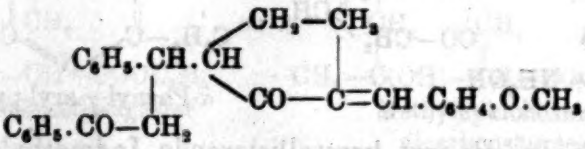
Sie sind entweder strukturverschieden im Sinne der beiden Formeln III und IV,

---

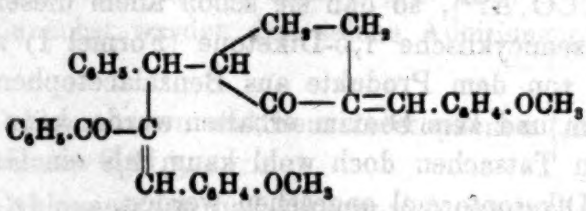
[1]) Vgl. Ber. 35, 3973 (1902).

[2]) E. Knövenagel, Ber. 26, 440 (1893); Ann. Chem. 281, 25 (1894); 288, 321 (1895); 303, 223 (1898) — J. Wislicenus, Ann. Chem. 302, 191 (1898). — P. Rabe, a. a. O.

II 

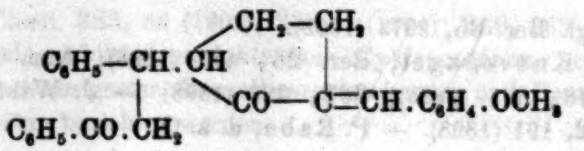
IV 

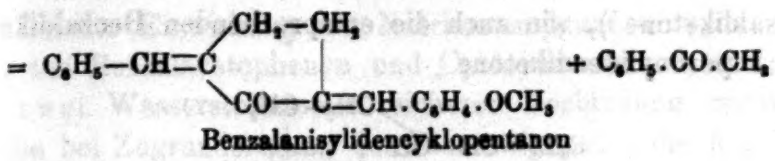
oder strukturidentisch d. h. stereoisomer, nach einer der beiden Formeln konstituiert. Eine zweimalige Kondensation der Aldehyde mit den beiden hierfür geeigneten Methylenen, d. h. also Bildung einer Verbindung von der Formel



ist niemals beobachtet worden.

Die Entscheidung zwischen den beiden Formeln III und IV hat sich leicht auf mehreren Wegen herbeiführen lassen, in erster Linie durch das Verhalten der beiden „Anisylidendiketone" bei der Destillation. Sie erleiden hierbei beide eine zweifache Zersetzung, das eine Mal (und zwar zum größten Teile) in Acetophenon und in zwei stereoisomere Benzalanisylidencyklopentanone (V), das andere Mal in Benzalacetophenon und in Monoanisylidencyklopentanon (VI), das jedoch bei der hohen Temperatur sich weiterhin umsetzt in Cyklopentanon und in Dianisylidencyklopentanon (VII). Das Auftreten aller dieser Spaltprodukte, insbesondere die Bildung des Acetophenons, ist nur vereinbar mit der Formel IV, so daß also auch nur die folgenden Gleichungen diese Vorgänge veranschaulichen können. Für den ersten Spaltprozeß

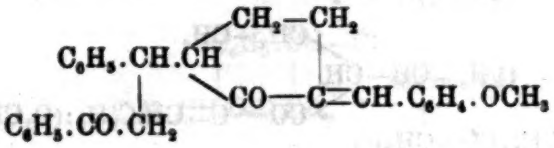
V 

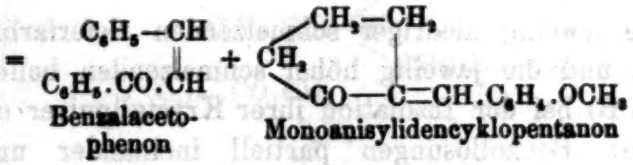


Benzalanisylidencyklopentanon

und für den zweiten Spaltprozeß

VI

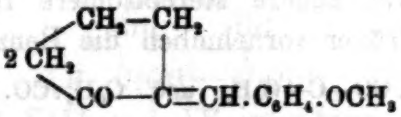


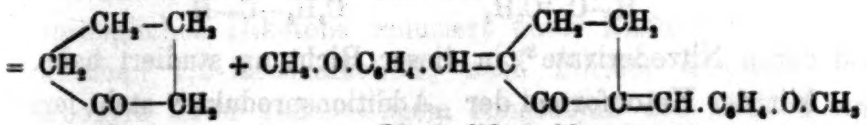


Benzalacetophenon — Monoanisylidencyklopentanon

und

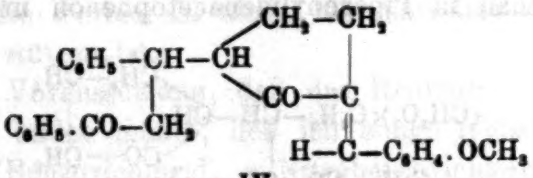
VII



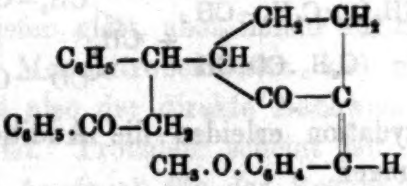


Dianisylidencyklopentanon.

Da beide Anisaldiketone die gleichen Zerfallsprodukte liefern, sind sie stereoisomer im Sinne der Formeln IV a und IV b.



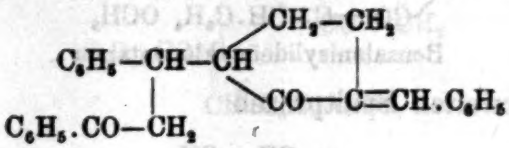
IV a



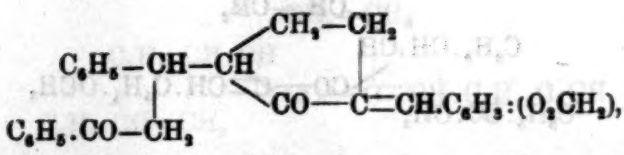
IV b.

Weitere Beweise ihrer Stereoisomerie stützen sich auf ihre wechselseitigen Umlagerungen. So werden die beiden

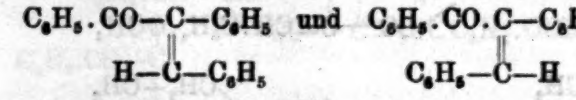
Anisaldiketone[1]), wie auch die entsprechenden Benzaldiketone und Piperonylidendiketone



oder

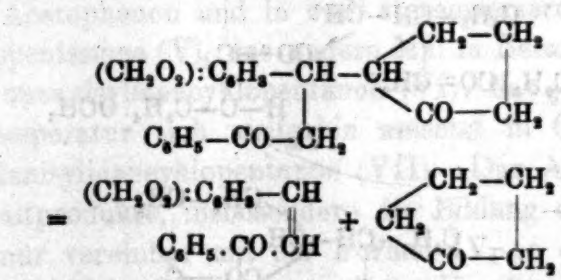


(d. h. die jeweilig niedriger schmelzenden tieferfarbigen Isomeren A und die jeweilig höher schmelzenden hellerfarbigen Isomeren B) bei der Insolation ihrer Krystallpulver oder ihrer jodhaltigen Benzollösungen partiell ineinander umgelagert, ganz ebenso wie andere stereoisomere Benzalverbindungen, von denen ich früher vornehmlich die Benzaldesoxybenzoine[2])



und deren Nitroderivate[3]) in dieser Richtung studiert habe.

Mit der Ketonformel der „Additionsprodukte" steht ferner im Einklang ihr Verhalten bei der trockenen Destillation. Im Vakuum fast unzersetzt destillierend, werden sie beim Erhitzen unter Atmosphärendruck gespalten in diejenigen Ketone, die zu ihrem Aufbau dienten; das α-Benzoyl-β-piperonyl-β-cyklopentanonyläthan in Piperonylidenacetophenon und Cyklopentanon,

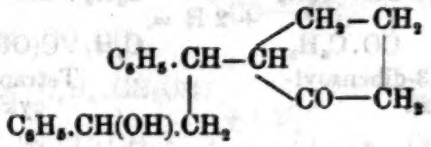


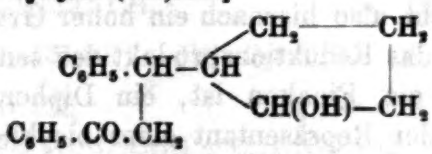
Bei der Oxydation erleiden die Additionsprodukte tiefgehende Zersetzungen.

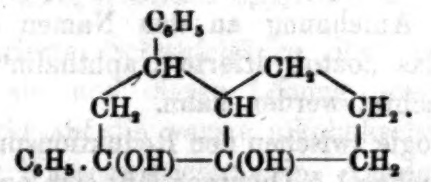
---

[1]) Vgl. Ber. 42, 922 (1909).
[2]) Mit Karl Nicdenzu, Ber. 34, 3897 (1901).
[3]) Mit Forsyth J. Wilson, Ann. Chem. 374, 237 (1910).

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam wird das Produkt aus Benzalacetophenon und Cyklopentanon zu einer um nur zwei Wasserstoffatome reicheren Verbindung reduziert, für die bei Zugrundelegung der Diketonformel I die folgenden drei Formeln VIII, IX und X zu diskutieren sind.

VIII 

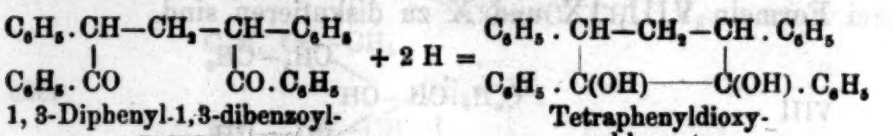
IX 

X 

Nach Formel VIII und IX wäre nur ein Carbonyl des ursprünglichen Diketons reduziert unter Bildung eines monocyklischen 1,5-Ketonalkohols; nach Formel X wären beide Carbonyle unter gleichzeitigem Ringschluß und Bildung eines ditertiären bicyklischen Glykols, eines Pinakones reduziert. Von diesen Formeln scheiden VIII und IX aus, da das Reduktionsprodukt, auch unter mehrfach abgeänderten Versuchsbedingungen nicht mit Semicarbazid reagiert. Und somit bleibt nur die Formel X übrig, die natürlich durch weitere Beweise zu stützen ist.

In der Voraussetzung, daß das Reduktionsprodukt einen Doppelester bilden müßte, ließ ich einige typische Hydroxylreagentien (Benzoylchlorid, m-Nitrobenzoylchlorid, Phenylisocyanat) in großem Überschusse darauf einwirken. Alle diese Reaktionen verliefen glatt, aber immer nur unter Bildung eines Monobenzoates, Mononitrobenzoates und eines Monophenylurethans, so daß also der direkte Nachweis zweier Hydroxyle nicht gelungen ist. Trotzdem scheint mir die Pinakonformel doch der beste Ausdruck für das Reaktionsprodukt zu sein; erstens weil sehr häufig die beiden Hydroxyle in 1,2-Glykolen verschieden reagieren und weil zweitens die Entstehung einer so konstituierten Verbindung vollkommen analog ist den von

J. Wislicenus[1]) aufgefundenen intramolekularen Pinakonsynthesen bei der Reduktion acyklischer 1,5-Diketone; beispielsweise analog der Bildung des Tetraphenyldioxycyklopentans aus dem 1,3-Diphenyl-1,3-dibenzoylpropan:



1, 3-Diphenyl-1,3-dibenzoyl-propan — Tetraphenyldioxy-cyklopentan.

Es besteht also hiernach ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit, daß das Reduktionsprodukt des semicyklischen 1,5-Diketons auch ein Pinakon ist, ein Diphenyldioxybicyklooctan (Formel X), der Repräsentant eines bicyklischen Verbindungstyps, der in Anlehnung an den Namen des Zweisechsringsystems als das „octohydrierte Naphthalin" der Zweifünfringsysteme betrachtet werden kann.

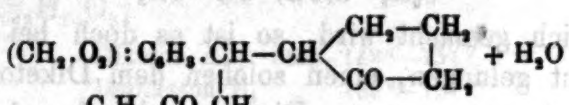
Die Analogie zwischen den Reduktionsprozessen acyklischer und semicyklischer 1,5-Diketone läßt sich noch weiter verfolgen J. Wislicenus und Carpenter haben gezeigt, daß das oben genannte Diphenyldibenzoylpropan je nach dem Reduktionsverfahren zwei stereoisomere Pinakone liefert, in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam gleichzeitig beide, in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub nur das eine. Ganz ähnlich die Reduktion des semicyklischen Diketons; in alkalischer Lösung nur das oben genannte Pinakon, mit Jodwasserstoff und Phosphor in Eisessiglösung ein anderes, tiefer schmelzendes Isopinakon.

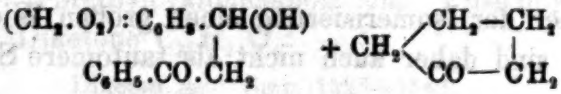
Da nun alle bisher angeführten Reaktionen immer nur Beweise für die Diketonformel der „Additionsprodukte" erbracht haben, bleibt noch zu untersuchen übrig, ob diese Stoffe nicht teilweise oder vollständig zu bicyklischen Ketonalkoholen (Formel II) zu isomerisieren sind. Und so wurde denn ihr Verhalten gegen Basen und Säuren studiert. Alkoholisches Piperidin, das die Rabeschen Diketone[2]) leicht in Ketonalkohole überführt, blieb auf die semicyklischen Diketone bei den verschiedensten Temperaturen ohne jede Wirkung. Alko-

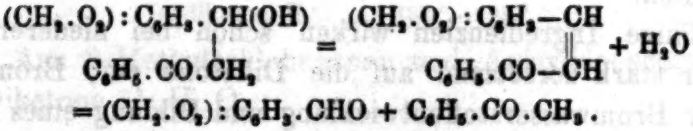
[1]) Mit Pusch, Ber. 28, 2102 (1895), mit Kuhn, Carpenter und Newman, Ann. Chem. 302, 215ff. (1898).

[2]) Ann. Chem. 323, 87 (1902); vgl. auch Ber. 36, 227 (1903).

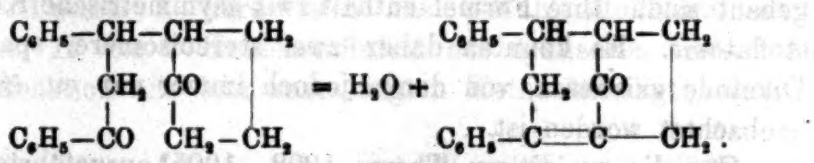
holische Kalilauge spaltet die Diketone z. B. das α-Benzoyl-β-piperonyl-β-cyklopentanonyläthan in Cyklopentanon, Piperonylidenacetophenon bzw. Piperonal und Acetophenon:







Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst die Diketone, Wasserzusatz fällt sie aus dieser Lösung unverändert aus. Chlorwasserstoff wirkt auf die warme alkoholische Lösung der Diketone heftig unter Wasserentziehung ein. Aus dem α-Benzoyl-β-phenyl-β-cyklopentanonyläthan entsteht auf solche Weise ein ungesättigtes Keton $C_{20}H_{18}O$, das leicht Brom addiert, leicht ein Monosemicarbazon liefert und demnach auf folgendem Wege entstanden sein wird:

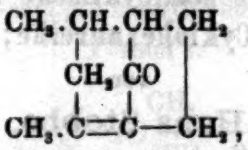


Diese Verbindung ist demnach ein Diphenylketobicykloocten.[1])

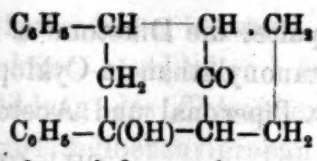
Wenn auch gerade durch diese Interpretation der Anhydrisierung die intermediäre Bildung des bicyklischen Ketonalkohols

---

[1]) Denkt man sich die beiden Phenyle durch zwei Methyle ersetzt, so erhält man eine Formel eines Ringketons $C_{10}H_{14}O$



das dem Carvon isomer wäre. Gelänge es daher, durch entsprechend abgeändertes Ausgangsmaterial ein solches Dimethylketobicykloocten herzustellen, so würde dieses die Synthese eines künstlichen Terpenketons bedeuten.



wahrscheinlich gemacht wird, so ist es doch bei allen Versuchen nicht gelungen, einen solchen dem Diketon isomeren Ketonalkohol zu erzeugen. Die semicyklischen 1,5-Diketone setzen daher der Isomerisierung einen großen Widerstand entgegen; sie sind daher auch nicht als tautomere Substanzen zu betrachten.

Einige Ingredienzien wirken schon bei niederer Temperatur stark zersetzend auf die Diketone ein; Brom unter starker Bromwasserstoffentwicklung und Bildung eines Harzes. Mit monosubstituierten Hydrazinen (Phenylhydrazin, p-Bromphenylhydrazin), ja sogar mit Diphenylhydrazin bilden die Diketone ebenfalls Harze. Die letzte Reaktion ist typisch für die Diketone; sie ist geeignet, diese Verbindungen von den später zu besprechenden bicyklischen Ketonalkoholen zu unterscheiden.

Die semicyklischen 1,5-Diketone der Cyklopentanreihe sind optisch inaktiv, da sie aus zwei inaktiven Monoketonen aufgebaut sind. Ihre Formel enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Es könnten daher zwei stereoisomere, spaltbare Diketone existieren, von denen jedoch immer nur ein einziges beobachtet worden ist.

Für die zu diesem Thema 1902—1905 ausgeführten experimentellen Arbeiten bin ich den Herren Robert Georgi, Curt Striegler und Hans Volland zu bestem Dank verpflichtet.

II. Optisch aktive semicyklische 1,5-Diketone der Cyklohexanreihe;

von

Hans Stobbe.

Abweichend von den eben besprochenen Synthesen entstehen bei der Anlagerung von 3-Methylcyklohexanon an α,β-ungesättigte Ketone unter geeigneten Umständen gleichzeitig

zwei isomere Verbindungen, die beide als wahre semicyklische 1,5-Diketone erkannt worden sind.

1. Aus 3-Methylcyklohexanon und Benzalacetophenon zwei Diketone $C_{22}H_{24}O_2$:

Diketon A, Smp. 149°—151°,
Isodiketon B, „ 135°—137°.

2. Aus 3-Methylcyklohexanon und Piperonylidenacetophenon zwei Diketone $C_{23}H_{24}O_4$:

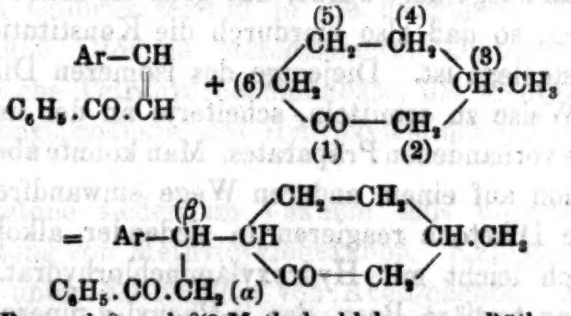
Diketon A, Smp. 152°—154°,
Isodiketon B, „ 137°—139°.

3. Aus 3-Methylcyklohexanon und Anisylidenacetophenon zwei Diketone $C_{23}H_{26}O_3$:

Diketon A, Smp. 157°—159°,
Isodiketon B, „ 128°—130°.

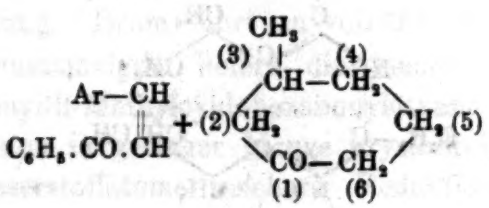
Immer ist das höher schmelzende, schwerer lösliche A-Diketon eines jeden Isomerenpaares das Hauptprodukt der Reaktion.

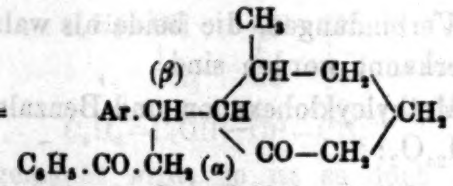
Zwei solche Diketone A und B können nun entweder strukturisomer im Sinne der beiden Formeln I und II oder stereoisomer nach einer der beiden Formeln konstituiert sein. Nach Formel I würde sich das 6-Kohlenstoffatom, nach Formel II das 2-Kohlenstoffatom des cyklischen Ketons an der Reaktion mit dem ungesättigten Keton beteiligt haben.



α-Benzoyl-β-aryl-β(3-Methylcyklohexanonyl)äthan.

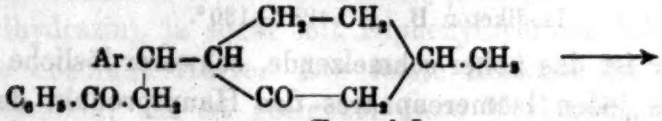
Formel I.



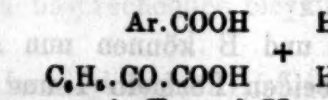


Formel II.

Die Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln konnte durch eine oxydative Spaltung der Diketone herbeigeführt werden. Da solche Reaktionen erfahrungsgemäß zuerst an tertiären Kohlenstoffatomen einzusetzen pflegen, würde in unserem Falle eine Sprengung an dem β-Kohlenstoffatom der Seitenkette und dem ihm benachbarten Ringkohlenstoffatom zu erwarten sein. Ein Diketon nach Formel I müßte neben aromatischen Säuren die β-Methyladipinsäure

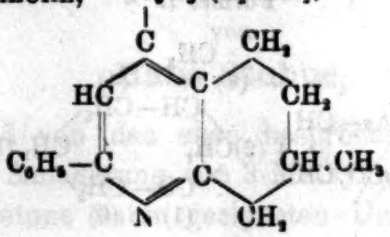


Formel I.



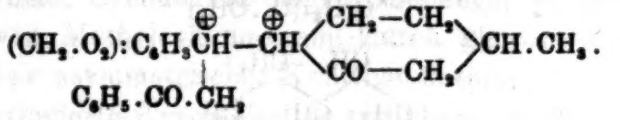
ein Diketon nach Formel II ganz analog die α-Methyladipinsäure liefern. Der Versuch, der am eingehendsten mit dem Diketon A (aus Piperonylidenacetophenon und β-Methylcyklohexanon), dem α-Benzoyl-β-piperonyl-β-(3-Methylcyklohexanonyl)äthan ausgeführt wurde, hat ganz im Sinne der Formel I entschieden, so daß also hierdurch die Konstitution dieses Diketons festgelegt ist. Diejenige des isomeren Diketons B auf dieselbe Weise zu ermitteln, scheiterte an der unzureichenden Menge des vorhandenen Präparates. Man konnte aber auch dessen Konstitution auf einem anderen Wege einwandfrei nachweisen.

Beide Diketone reagieren in siedender alkoholischer Lösung gleich leicht mit Hydroxylaminchlorhydrat. Sie bilden hierbei eine tertiäre Base, das α-Phenyl-γ-piperonyl-2-methyl-Bz-tetrahydrochinolin, $C_6H_3:(O_2.CH_2)$



einen Repräsentanten von im Benzolkern hydrierten Chinolinderivaten, die man bisher auf keinem anderen Wege hat darstellen können.

Da nun also beide isomeren Diketone dieselbe Base liefern, müssen sie strukturidentisch sein; sie sind daher stereoisomer nach Formel I und nur verschieden durch die ungleiche Lagerung der Atome bzw. Radikale an den beiden, bei ihrer Synthese gebildeten asymmetrischen Kohlenstoffatomen ⊕:



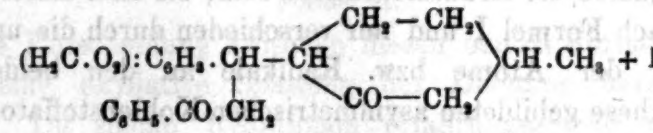
Was hier für das Diketonpaar aus Piperonylidenacetophenon und Methylcyklohexanon gezeigt wurde, ließ sich ebenfalls für die beiden α-Benzoyl-β-anisyl-β-(3-Methylcyklohexanonyl)äthane (aus Anisylidenacetophenon und Methylcyklohexanon) nachweisen. Es gilt natürlich auch für das dritte Diketonpaar, die beiden α-Benzoyl-β-phenyl-β-(3-methylcyklohexanonyl)äthane aus Benzalacetophenon und Methylcyklohexanon. Die bei jeder Synthese entstehenden zwei semicyklischen Ketone sind stereoisomer.

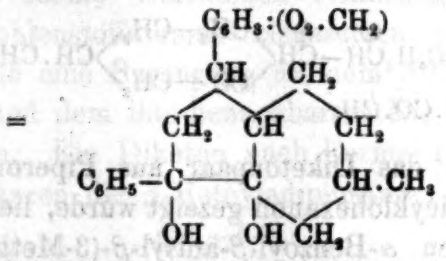
Mit Semicarbazid bilden die Diketone meist Disemicarbazone, mit Hydroxylamin zunächst Monoxime, die aber teils in Dioxime, teils in Oximsemicarbazone überführbar sind. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Suspension der Mono- und Dioxime stereoisomerer Diketone entsteht immer die gleiche Tetrahydrochinolinbase, die identisch ist mit dem Einwirkungsprodukte des Hydroxylaminchlorhydrates auf die Diketone.

Die Diketone sieden im Vakuum teils unzersetzt, teils unter Abspaltung von Methylcyklohexanon. Kalilauge verharzt die Diketone unter Entbindung von Acetophenon. Hydrazine verwandeln die Diketone ebenfalls in Harze, so daß also charakterisierbare Hydrazone nicht darstellbar sind. Piperidin ist ohne Wirkung. Brom führt zu vollständiger Verharzung.

Mit Natriumamalgam liefern die beiden stereoisomeren Benzoyl-piperonyl-3-Methylcyklohexanonyläthane sirupöse Produkte, aus denen in geringer Menge krystallinische, isomere, um zwei Wasserstoffatome reichere Reduktionsprodukte zu

isolieren waren. Das Diketon A liefert ein anderes Produkt als das Isodiketon B. Da beide Produkte nicht mit Semicarbazid und nicht mit Hydroxylamin reagieren, sind sie jedenfalls bitertiäre Alkohole und somit Derivate eines octohydrierten Indens.

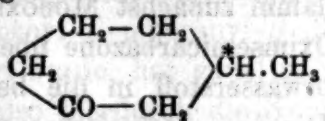




Die Reduktion der Diketone führt also, ebenso wie bei den Diketonen der Cyklopentanreihe, auch zu bicyklischen Pinakonen.

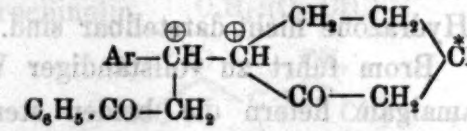
Mit allen diesen, auf rein chemischem Wege gewonnenen Resultaten stehen die Ergebnisse der optischen Untersuchung in bester Übereinstimmung.

Das als Ausgangsmaterial dienende 3-Methylcyklohexanon



ist optisch aktiv. Ebenfalls aktiv sind die Diketone und alle ihre oben besprochenen Derivate, weil sie alle das ursprünglich dem Ringketon angehörende asymmetrische Kohlenstoffatom * in unveränderter Form enthalten.

Bei dem Aufbau der isomeren Diketone treten nun aber zu dem ursprünglichen asymmetrischen Atome * noch zwei neue, mit ⊕ bezeichnete asymmetrische Kohlenstoffatome hinzu.



Es liegt also einer jener mehrfach beobachteten Fälle vor, bei denen aus einer bereits optisch aktiven Substanz stereoisomere Verbindungen unter Vermehrung von asymmetrischen Kohlen-

stoffatomen aufgebaut werden. Ich erinnere beispielsweise an die Bildung der verschiedenen Borneole aus den beiden Kamphern, an die Entstehung von d-Mannit und d-Sorbit aus d-Fruktose, an die Gewinnung von l-Mannonsäure und l-Glukonsäure aus l-Arabinose usw. Wie immer in diesen Fällen aus der ursprünglichen aktiven Verbindung durch Hinzutritt eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms zwei auf gewöhnlichem Wege trennbare Stereoisomere (nicht Spiegelbildisomere) von verschiedenem Drehungsvermögen entstehen, so müßten aus dem aktiven Methylcyklohexanon durch gleichzeitigen Hinzutritt zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome eigentlich vier, durch fraktionierte Krystallisation trennbare, verschieden aktive Stereoisomere (nicht Spiegelbildisomere) darzustellen sein.

Eine so hohe Zahl von Isomeren ist nun, wie oben gezeigt wurde, nie beobachtet worden; wir haben immer nur zwei Isomere gefunden, von denen das eine niedriger schmelzende B ohnehin schon in geringerer Menge vorhanden war. Die anderen zwei fehlenden Isomeren mögen nun sehr wohl gebildet worden sein, wahrscheinlich aber in noch spärlicherer Quantität und so schwer von den anderen Isomeren trennbar, daß sie sich bisher ganz der Beobachtung entzogen haben. Wir sind hier bei dem Aufbau der stereoisomeren semicyklischen Diketone also auf ganz dieselben Verhältnisse gestoßen, wie bei allen anderen oben zitierten „asymmetrischen Synthesen", bei denen auch immer die resultierenden Stereoisomeren, z. B. die l-Mannonsäure und die l-Glukonsäure, in sehr verschiedener Ausbeute aufzutreten pflegen.

Daß die beiden, bei jeder Synthese auftretenden stereoisomeren Diketone ein in der Tat ganz verschiedenes Drehungsvermögen haben, ergibt sich aus den Werten für ihre Chloroformlösungen.

Diketone aus Methylcyklohexanon und Benzalacetophenon:

Hochschmelzendes Diketon A $[\alpha]_D = -20{,}12°$,
Niedrigschmelzendes Diketon B $[\alpha]_D = +83{,}99°$.

Diketone aus Methylcyklohexanon und Piperonylidenacetophenon:

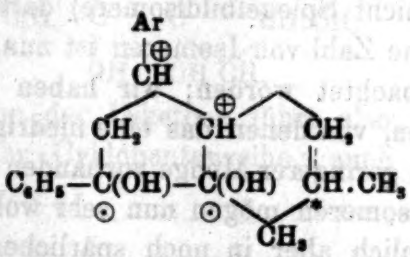
Hochschmelzendes Diketon A $[\alpha]_D = -19{,}59°$,
Niedrigschmelzendes Diketon B $[\alpha]_D = +69{,}17°$.

Diketone aus Methylcyklohexanon und Anisylidenacetophenon:

Hochschmelzendes Diketon A $[\alpha]_D = +71{,}21°$,
Niedrigschmelzendes Diketon B $[\alpha]_D = +19{,}2°$.

Ebenso wie zwei solche isomere Diketone optisch verschieden sind, haben natürlich auch ihre korrespondierenden Derivate, die Disemicarbazone, die Monoxime und Dioxime ganz verschiedenes Drehungsvermögen. Ich verzichte der Raumersparnis wegen auf die Gegenüberstellung der optischen Werte und verweise dieserhalb auf die betreffenden Stellen der unten folgenden Abhandlungen.

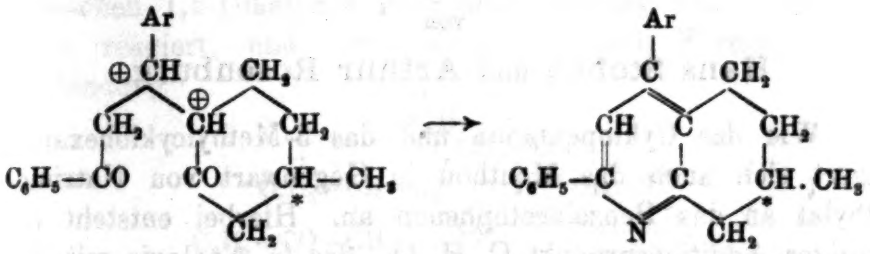
Bei der Synthese der bicyklischen Pinakone



treten zu den in den Diketonen bereits vorhandenen drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen (*, ⊕, ⊕) noch zwei weitere mit ⊙ bezeichnete hinzu. Hiernach müßte jedes der beiden Diketone bei der Reduktion vier isomere, optisch verschiedene (nicht spiegelbildisomere) Pinakone liefern. Wenn nun aus den in fast theoretischer Menge erhaltenen sirupösen Reduktionsprodukten eines jeden Diketons jedesmal nur ein einziges krystallinisches Pinakon isoliert wurde, so könnten die drei fehlenden entweder auch nur in sehr geringer Menge entstanden sein oder in den Sirupen stecken, die bisher vergeblich auf krystallinische Produkte verarbeitet worden sind.

Während bislang nur die Versuchsergebnisse und die theoretischen Voraussetzungen gegenübergestellt wurden, die sich aus einer Vermehrung von asymmetrischen Kohlenstoffatomen ergeben, bleibt nunmehr nur noch der Fall zu untersuchen übrig, bei dem es sich um eine Verminderung von asymmetrischen Kohlenstoffatomen handelt. Ein solcher Fall liegt vor bei der Bildung der Tetrahydrochinolinbasen. Wir haben gesehen, daß zwei isomere, optisch verschiedene Diketone mit Hydroxylaminchlorhydrat Reaktionsprodukte liefern, die in

bezug auf Schmelzpunkt, Krystallform, Farbe, Löslichkeit und chemisches Verhalten vollkommen identisch sind. Da bei ihrer Bildung



der asymmetrische Komplex (*) des 3-Methylcyklohexanringes erhalten bleibt, während die bei dem Aufbau der Diketone entstandenen asymmetrischen Kohlenstoffatome ⊕ verschwinden, so müssen die Tetrahydrochinolinbasen auch optisch identisch sein, eine Forderung, die in allen Fällen vollauf bestätigt worden ist.

Versuche, die Diketone zu racemisieren, verliefen resultatlos. Sie behielten selbst bei längerem Kochen in hochsiedenden Flüssigkeiten ihr ursprüngliches Drehungsvermögen. Andere Racemisierungsmöglichkeiten, Erhitzen über den Schmelzpunkt, Erwärmen mit chemischen Ingredienzien, wie Alkalien und Säuren, waren auszuschließen, weil ja die Diketone hiedurch anderweit verändert werden.

Für die zu diesem Thema 1904—1907 ausgeführten experimentellen Arbeiten bin ich den Herren George S. Cruikshanks, Arthur Rosenburg und Curt Striegler zu bestem Dank verpflichtet.

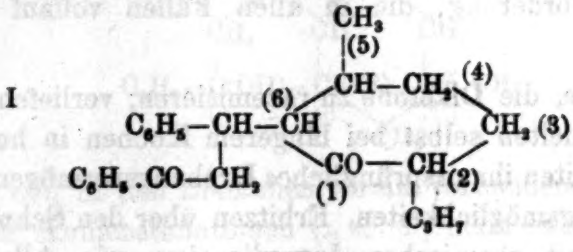
III. Bicyklischer Ketonalkohol durch Addition von Menthon an Benzalacetophenon;

von

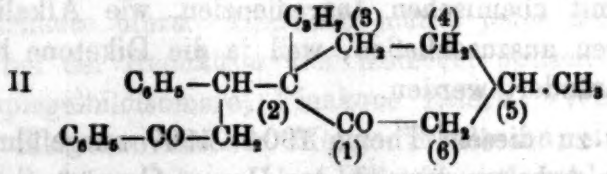
Hans Stobbe und **Arthur Rosenburg.**

Wie das Cyklopentanon und das 3-Methylcyklohexanon lagert sich auch das Menthon in Gegenwart von Natriumäthylat an das Benzalacetophenon an. Hierbei entsteht ein einziges Additionsprodukt $C_{25}H_{30}O_2$, das in Analogie mit den oben erwähnten Additionsprodukten ein semicyklisches 1,5-Diketon der Formeln I oder II sein müßte. Nach I hätte sich das 6-Kohlenstoffatom des Ringketons, nach II das 2-Kohlenstoffatom an der Reaktion beteiligt.

I



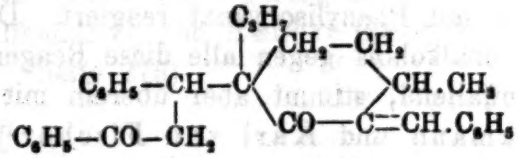
II



Die Untersuchung, die nach denselben Prinzipien wie oben durchgeführt wurde, hatte also zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden oder deren Unzulänglichkeit darzutun. Das „Additionsprodukt" bildet mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung nur ein Monoxim, mit Semicarbazid in essigsaurer Lösung nur ein Monosemicarbazon. Alle Versuche, ein Dioxim, ein Disemicarbazon oder ein Oximsemicarbazon herzustellen, schlugen fehl. Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat führt ebenfalls nur zu dem Monoxim. Eine Tetrahydrochinolinbase[1]), die zwar nicht nach II (wegen des fehlenden Wasserstoffatoms am 2-Kohlenstoffatom), wohl aber unbedingt nach I zu erwarten war, wurde nicht gebildet. Vielmehr wurde um-

[1]) Vgl. S. 220 der Abhandlung II.

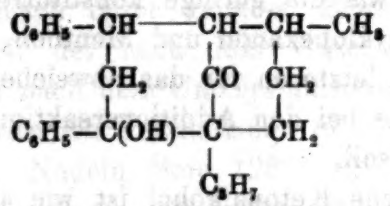
gekehrt das Oxim durch überschüssige Chlorwasserstoffsäure, die sonst den Ringschluß zur Base befördert, in seine Komponenten gespalten. Benzaldehyd, der mit den früheren semicyklischen 1,5-Diketonen glatt unter Bildung von Benzalderivaten reagiert, und der nun gerade nach Formel II die Verbindung

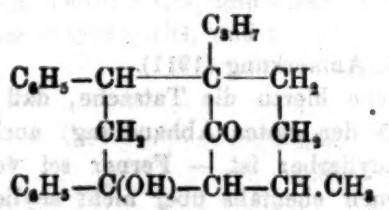


liefern müßte, blieb, ebenso wie Piperonal, ohne Wirkung auf das Additionsprodukt. Bei vermindertem Druck läßt es sich im Gegensatz zu den oben beschriebenen Diketonen der Cyklohexanreihe fast unzersetzt destillieren.

Hieraus folgt, daß das Produkt aus Menthon und Benzalacetophenon, $C_{25}H_{30}O_2$, nur die Eigenschaften eines Monoketons hat und daß es sich außerdem ganz anders verhält, wie die semicyklischen Diketone, die aus Cyklopentanon bzw. Methylcyklohexanon und ungesättigten Ketonen aufgebaut wurden.

Man kann daher nicht umhin, ihm eine andere Konstitution zuzuweisen, und zwar diejenige eines bicyklischen Ketonalkohols, der nach den Anschauungen von P. Rabe[1]) und nach den Überlegungen der I. Abhandlung aus intermediär gebildetem Diketon durch intramolekulare Aldolkondensation entstanden sein wird. Aus Formel I würde III, aus Formel II dagegen IV abzuleiten sein.

III 

IV 

[1]) A. a. O.

Eine so konstituierte Verbindung müßte Äther und Ester bilden. Wir haben daher die hierzu erforderlichen Versuche angestellt und haben dabei konstatiert, daß das „Additionsprodukt" sich mit Dimethylsulfat nicht alkylieren läßt, daß es weder durch siedendes Essigsäureanhydrid, noch durch Benzoylchlorid, m-Nitrobenzoylchlorid acyliert wird, und daß es schließlich nicht mit Phenylisocyanat reagiert. Diese Indifferenz eines Ketonalkohols gegen alle diese Reagenzien ist zunächst sehr auffallend, stimmt aber überein mit den jüngst von W. Dieckmann und Karl von Fischer[1]) gemachten Beobachtungen, nach denen ganz ähnlich konstituierte Oxyverbindungen, die Cyklohexanoloncarbonsäureester (einschließlich der Rabeschen Ester dieser Kategorie) sich ebenfalls nicht benzoylieren lassen.[2])

Erwägt man nun alle bisher gewonnenen Versuchsergebnisse, insbesondere unter Berücksichtigung des chemischen Verhaltens wahrer semicyklischer Diketone, so wird man für das hier vorliegende „Additionsprodukt" aus Menthon und Benzalacetophenon doch wohl am besten die Formeln bicyklischer Ketonalkohole III und IV in Vorschlag bringen, und somit diesem Produkte eine Sonderstellung unter den Additionsprodukten cyklischer Ketone an α,β-ungesättigte Ketone anweisen. Welche der beiden Formeln die zutreffende ist' hat sich auf oxydativem Wege[3]) nicht entscheiden lassen, da hierbei nur Benzoesäure als einziges charakteristisches Spaltungsprodukt aufgefunden wurde. Ebensowenig läßt sich schon jetzt beurteilen, wie die geringe konstitutive Verschiedenheit zwischen Methylcyklohexanon und Menthon, wie also die Isopropylgruppe des letzteren für das abweichende Verhalten der beiden Ringketone bei den Additionsreaktionen verantwortlich gemacht werden soll.

Der bicyklische Ketonalkohol ist wie alle seine Derivate

---

[1]) Ber. 44, 967, Anmerkung (1911).

[2]) Man vergleiche hierzu die Tatsache, daß in den bicyklischen Pinakonen (Seite 215 der ersten Abhandlung) auch nur das eine der beiden Hydroxyle acylierbar ist. — Ferner sei verwiesen auf spätere Mitteilungen, in denen ebenfalls über nicht acylierbare Ketonalkohole berichtet werden soll.

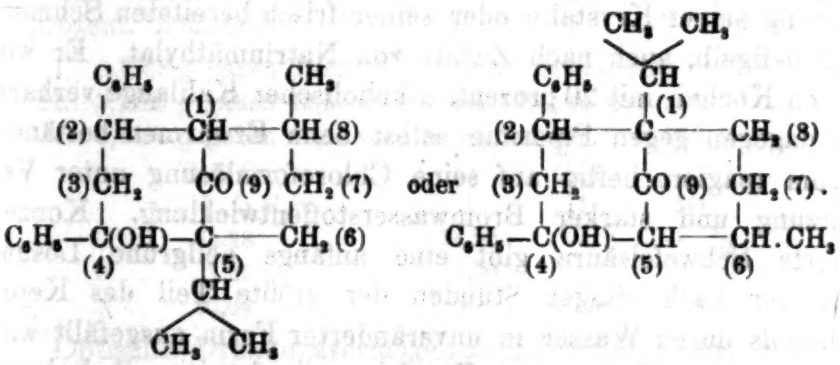
[3]) Vgl. Seite 220 der zweiten Abhandlung.

optisch aktiv aus Gründen, die für die semicyklischen Diketone aus Methylcyklohexanon angeführt worden sind.

Andere Ringketone, wie d-Fenchon oder Kampher mit Benzalacetophenon oder analogen ungesättigten Ketonen zu vereinigen, ist bisher nicht gelungen. Man vergleiche hierzu die letzte Abhandlung von Robert Georgi und Alexander Schwyzer. (Seite 273).

Experimentelles.

Darstellung des 2,4-Diphenyl-5-isopropyl-8-methyl-9-keto-4-oxy-bicyklononans oder des 2,4-Diphenyl-1-isopropyl-6-methyl-9-keto-4-oxybicyklononans,



Zu einer klaren Lösung von Benzalacetophenon (1 Mol) in Menthon (1 Mol) wurde Natriumäthylat ($^1/_4$ Mol) langsam hinzugegeben. Nach kurzem Umschütteln erstarrte das dunkelrote Reaktionsgemisch unter gelinder Erwärmung zu einem festen Krystallbrei, der nach dem Waschen mit 3 prozent. Schwefelsäure und nach dem Umkrystallisieren aus 90 prozent. Alkohol den bicyklischen Ketonalkohol in nahezu theoretischer Ausbeute lieferte. Nadeln, Smp. 128°—129°.

I. 0,1998 g gaben 0,6072 g CO_2 und 0,1487 g H_2O.
II. 0,1919 g gaben 0,5845 g CO_2 und 0,1392 g H_2O.

	Ber. für $C_{25}H_{30}O_2$:	Gef.: I.	II.
C	82,87	82,88	83,07 %
H	8,29	8,34	8,13 „ .

Optisches Drehungsvermögen in Chloroformlösung

$[\alpha]_D = +57{,}59°$ und $[m]_D = +208{,}66$.

Man kann zur Bereitung dieser Verbindung nach der Natriumäthylatmethode große Mengen der Ausgangsmaterialien auf einmal verwenden, z. B. 70 g Benzalacetophenon und 52 g Menthon. Andere Versuche, die beiden Ketone in Gegenwart von Natronlauge, Diäthylamin oder Piperidin zu addieren, verliefen resultatlos. Im letzteren Falle schied sich aus der braunen Reaktionsflüssigkeit das Additionsprodukt aus dem ungesättigten Ketone und der Base, das gut krystallisierende Piperidobenzylacetophenon, $C_6H_5.CH(C_5H_{10}N).CH_2.CO.C_6H_5$, ab. (Vgl. Seite 251 und 273.)

Der bicyklische Ketonalkohol läßt sich unter vermindertem Druck fast unzersetzt destillieren. Er ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, schwerer in Alkohol und Äther. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung seiner Krystalle oder seiner frisch bereiteten Schmelze nur hellgelb, auch nach Zusatz von Natriumäthylat. Er wird durch Kochen mit 20 prozent. alkoholischer Kalilauge verharzt, ist dagegen gegen Piperidin selbst beim Erwärmen beständig. Brom reagiert heftig auf seine Chloroformlösung unter Verharzung und starker Bromwasserstoffentwicklung. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine anfangs hellgrüne Lösung, aus der nach einigen Stunden der größte Teil des Ketonalkohols durch Wasser in unveränderter Form ausgefällt wird. Chlorwasserstoff ist ohne Einwirkung auf seine alkoholische, Bromwasserstoff auf seine Eisessiglösung. Alle Versuche zum Nachweis der Hydroxylgruppe (mit Essigsäureanhydrid, mit Dimethylsulfat, mit Phenylisocyanat, mit Benzoylchlorid bzw. Nitrobenzoylchlorid nach der Schotten-Baumannschen und nach der Claisenschen Pyridinmethode) schlugen fehl.

Verhalten des Ketonalkohols gegen Ketonreagenzien.

Oxim. Darstellung durch Einwirkung freien Hydroxylamins (aus äquivalenten Mengen Hydroxylaminchlorhydrats und Natriumäthylats) auf die absolut alkoholische Lösung des Ketonalkohols, oder auch durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat bis auf die Siedetemperatur oder bis auf 120°—130°. Zusatz von Wasser fällt das Oxim aus; eine basische Verbindung wird hierbei nicht gebildet. Schmelzpunkt des Oxims 184°—185° (aus Alkohol).

I. 0,1454 g gaben 0,4248 g CO_2 und 0,1102 g H_2O.
II. 0,1602 g gaben 0,4685 g CO_2 und 0,1217 g H_2O.
III. 0,1185 g gaben 4,00 ccm N bei 753,5 mm und 21°.

	Ber. für $C_{28}H_{31}O_2N$:	Gef.: I.	II.	III.
C	79,50	79,68	79,74	— %
H	8,80	8,49	8,52	— „
N	3,72	—	—	3,81 „ .

Optisches Drehungsvermögen in Chloroformlösung bei 18°:

$$[\alpha]_D = +31{,}89^\circ \text{ und } [M]_D = +120{,}30.$$

Leitet man trockenen Chlorwasserstoff in eine absolut alkoholische Lösung äquimolarer Mengen Ketonalkohol und Hydroxylaminchlorhydrat, so wird kein Oxim gebildet.

Semicarbazon. Darstellung in alkoholisch-essigsaurer Lösung. Smp. 154°—156° nach vorherigem Sintern (aus 60prozent. Alkohol).

I. 0,1588 g gaben 0,4338 g CO_2 und 0,1119 g H_2O.
II. 0,1483 g gaben 13,50 ccm N bei 745 mm und 16°.
III. 0,1815 g gaben 16,10 ccm N bei 744 mm und 17°.

	Ber. für $C_{26}H_{33}O_2N_3$:	Gef.: I.	II.	III.
C	74,38	74,50	—	— %
H	7,95	7,80	—	— „
N	10,04	—	10,39	10,08 „ .

Optisches Drehungsvermögen in Chloroformlösung bei 18,5°:

$$[\alpha]_D = +20{,}13^\circ \text{ und } [M]_D = +84{,}43.$$

Das Semicarbazon lieferte beim Erwärmen mit konz. Salzsäure den Ketonalkohol. Versuche zur Darstellung eines Oxim-Semicarbazons hatten keinen Erfolg.

Phenylhydrazin, Bromphenylhydrazin und Benzylphenylhydrazin, Diphenylhydrazin in alkoholischer Lösung waren entweder ohne Wirkung auf den Ketonalkohol, oder führten zur Verharzung.

Bei der Einwirkung des Diphenylhydrazins in Eisessiglösung entstand das Acetyldiphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2N{-}NH.CO{-}CH_3$.

Eine Eisessiglösung von 5 g Ketonalkohol wurde nach Zusatz einer Lösung von 9,2 g Diphenylhydrazinchlorhydrat und etwa 10 g Natriumacetat in möglichst wenig Wasser gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten der

braunen Reaktionsflüssigkeit schieden sich zunächst 2,5 g des unveränderten Ketonalkohols in Nadeln aus. Das Filtrat enthielt das Acetyldiphenylhydrazin, das durch Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Smp. 186°—187,5°.

I. 0,1650 g gaben 18,60 ccm N bei 745 mm und 17°.
II. 0,1648 g gaben 18,20 ccm N bei 744 mm und 16°.

	Ber. für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gef.: I.	II.
N	12,42	12,82	12,60 %.

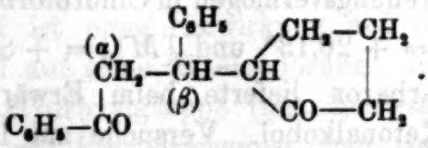
Es ist identisch mit dem Acetyldiphenylhydrazin, das von Julius Tafel[1]) und von L. Gattermann, Ed. S. Johnson und R. Hölzle[2]) auf ähnlichen Wegen dargestellt worden ist. Beim Digerieren mit 30prozent. Schwefelsäure entsteht das Diphenylhydrazinsulfat und Essigsäure.

IV. Semicyklisches 1,5-Diketon aus Cyklopentanon und Benzalacetophenon;

von

Robert Georgi.

Das α-Benzoyl-β-phenyl-β-cyklopentanonyläthan,



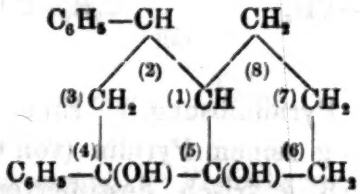
Dieses Diketon ist bereits früher unter den Namen 6-Phenacyl-5-benzylcyklopentanon oder β-Cyklopentanonylbenzylacetophenon beschrieben worden.[3]) Es entsteht in guter Ausbeute (83 % der Theorie) durch Einwirkung von Diäthylamin auf äquimolare Mengen Benzalacetophenon und Cyklopentanon; besser noch bei Verwendung von Piperidin (z. B. 20 g Benzalacetophenon + 10 g Cyklopentanon + 100 Tropfen Piperidin).

Der Diketon siedet unter 20 mm Druck fast unzersetzt. Brom wirkt sehr energisch ein unter starker Bromwasserstoff-

[1]) Ber. 25, 413 (1892). [2]) Ber. 25, 1075 (1892).
[3]) Stobbe, Ber. 35, 1445 u. 3973 (1902).

entwicklung und Bildung eines Harzes. Durch Kochen mit alkoholischer Piperidinlösung wird das Diketon nicht verändert. Aus seiner Lösung in konz. Schwefelsäure wird es durch Wasser unverändert ausgefällt. Hydroxylamin in sodaalkalischer Lösung liefert ein Monoxim (a. a. O.), Semicarbazid in essigsaurer Lösung ein Disemicarbazon (a. a. O.), Diphenylhydrazin in essigsaurer Lösung verharzt das Diketon.

Reduktion des Diketons mit Natriumamalgam. — Bildung eines Diphenyldioxybicyklooctans (Bicyklo-[0,3,3]-2,4diphenyl-4,5-dioxyoctan)[1] (Smp. 142°—143°).



(Mitbearbeitet von Hans Volland.)

Man gibt zu einer feuchten ätherischen Lösung des Diketons unter beständigem Rühren und Einleiten von Kohlensäure einen großen Überschuß von Natriumamalgam und filtriert von dem ausgeschiedenen Natriumcarbonat nach 24 Stunden ab. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Eindunsten ein Öl, das durch Auskochen mit leicht siedendem Petroläther (Sdp. 25°—32°) das weiße, krystallinische Pinakon liefert. Smp. 142°—143° (aus Alkohol). Auch durch Reduktion in alkoholischer Lösung entsteht die gleiche Verbindung.

0,1685 g gaben 0,5088 g CO_2 und 0,1170 g H_2O.
0,1537 g gaben 0,4600 g CO_2 und 0,1040 g H_2O.

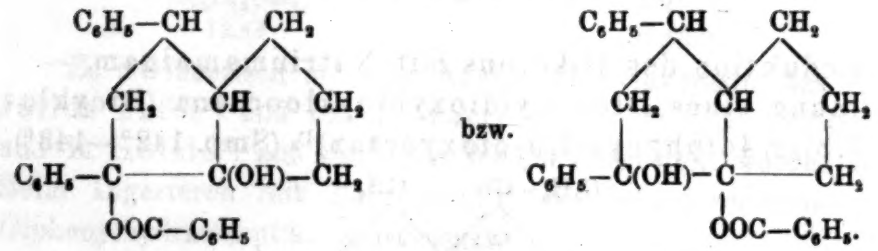
	Ber. für $C_{20}H_{22}O_2$:	Gef.: I.	II.
C	81,63	81,54	81,62%
H	7,48	7,71	7,57 „

Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Äther. Gibt mit konz. Schwefelsäure Orangefärbung, die nach einiger Zeit nach Rot umschlägt. Zeigt gegen Brom in Chloroformlösung ein eigentümliches Verhalten; die Lösung wird zuerst vollständig entfärbt, nach wenigen Augenblicken wieder braun

[1] Nomenklatur nach von Baeyer, Ber. 33, 3771 (1900).

durch abgespaltenes Brom. Semicarbazid wirkt in alkoholisch-essigsaurer Lösung weder bei Zimmertemperatur, noch bei längerem Kochen auf das Pinakon ein. Benzoylchlorid und m-Nitrobenzoylchlorid bilden Ester; Phenylisocyanat ein Phenylurethan.

Monobenzoat des Pinakons,



Darstellung in Pyridinlösung.[1]) Eine Lösung von 2 g Pinakon (1 Mol) in 8 g reinem Pyridin (von C. A. F. Kahlbaum, Berlin) wurde mit 3 g frisch destilliertem Benzoylchlorid (3 Mol.) versetzt. Die Reaktionsflüssigkeit schied Krystalle des salzsauren Pyridins aus und färbte sich zuerst gelb und später rot. Sie wurde nach mehreren Stunden in Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Der Extrakt hinterließ ein gelbes Öl, das nach dem Übergießen mit Petroläther im Verlauf eines Tages vollkommen zu dem Monobenzoat erstarrte. Prismen, Smp. 91°—92° (aus Alkohol). Ausbeute 1,5 g.

I. 0,1580 g gaben 0,4690 g CO_2 und 0,0925 g H_2O.
II. 0,1590 g gaben 0,4715 g CO_2 und 0,0930 g H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{26}O_3$:	Gef.: I.	II.
C	81,35	80,96	80,88 %
H	6,59	6,56	6,56 „

Mono-m-nitrobenzoat des Pinakons. Zur Darstellung dieser Verbindung aus dem Pinakon und m-Nitrobenzoylchlorid verfährt man genau wie oben. Die Esterifizierungsmethode mittels Pyridin bewährte sich auch hier vorzüglich. Das Nitrobenzoat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 127°—128°.

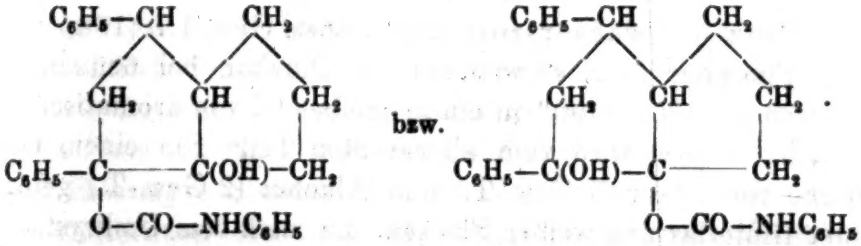
I. 0,1520 g gaben 0,4065 g CO_2 und 0,0778 g H_2O.
II. 0,1460 g gaben 4,15 ccm N bei 20,5° und 756 mm.

[1]) Nach Claisen, Ann. Chem. 291, 106—111 (1896); Erdmann, Ber. 31, 356 (1898); Einhorn, Ann. Chem. 301, 96 (1898).

	Ber. für $C_{27}H_{25}O_3N$:	Gef.: I.	II.
C	78,09	72,94	— %
H	5,70	5,74	— „
N	3,17	—	3,23 „ .

Der Versuch, einen Doppelester des Pinakons zu bereiten, z. B. das Benzoat mit m-Nitrobenzoylchlorid in Reaktion zu bringen, verlief resultatlos.

Monophenylurethan,



2 g Pinakon und 5 g Phenylisocyanat wurden im zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der Rohrinhalt bestand aus einer braunen, von einigen Krystallen durchsetzten zähen Masse, der das überschüssige Phenylisocyanat durch sofortige Zugabe von Petroläther entzogen wurde. Das rückständige, hellbraune, zwischen 120°—140° schmelzende Produkt läßt sich durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin in zwei Anteile zerlegen, in eine leichter lösliche, bei 120°—122° schmelzende hellgelbe Substanz und in das schwerer lösliche, weiße Monophenylurethan (Smp. 140°—141°).

0,1380 g gaben 4,2 ccm N bei 16° und 750 mm.

	Ber. für $C_{27}H_{27}O_3N$:	Gef.:
N	3,39	3,50 %.

Von der niedriger schmelzenden Substanz war nur eine geringe Menge vorhanden; die bei ihrer Analyse erhaltenen Stickstoffwerte waren viel höher als die für ein Bis-phenylurethan berechneten.

Verhalten des Pinakons gegen wasserentziehende Mittel.

Rauchende Salzsäure, die von J. Wislicenus, Carpenter und Newman[1]) mit günstigem Erfolge zur Wasser-

[1]) Ann. Chem. 302, 207 (1898).

entziehung aus Pinakonen angewandt wurde, verwandelte das Pinakon nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade in ein hellbraunes Öl, das trotz mehrfacher Versuche nicht in den krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte.

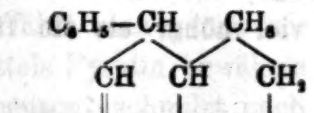
Schmelzende Oxalsäure[1]) (100 g) mischt sich mit dem Pinakon (2 g) bei 135° unter Orangefärbung zu einer trüben Flüssigkeit. Wird die Säure verdampft, so hinterbleibt ein brauner Rückstand, der beim Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln immer braun und zähflüssig blieb.

Konz. Jodwasserstoffsäure, spez. Gew. 1,7 (10 g) und roter Phosphor (2 g) verwandeln das Pinakon bei 6stündigem Erhitzen auf 180°—190° in ein hellgelbes Öl von aromatischem Geruch. Dieses wird zum allergrößten Teile von einem Gemische von Äther (1 Gew.-T.) und Alkohol (2 Gew.-T.) gelöst unter Hinterlassung weißer Flocken, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zwischen 126° und 130° schmolzen.

0,1130 g gaben 0,3573 g CO_2 und 0,0735 g H_2O.

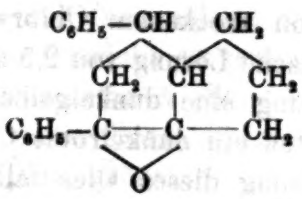
	Ber. für $C_{20}H_{20}O$:	Gef.:
C	86,89	86,24 %
H	7,31	7,30 „ .

Beim Eindunsten der ätherisch-alkoholischen Lösung hinterbleibt ein zähes Öl. Erhitzt man das obige Reaktionsgemisch auf niedrigere Temperaturen, 170°—175° oder 150°—160°, so erhält man ähnliche Öle, aus denen sich die bei 126°—130° schmelzenden oder auch niedriger schmelzenden Produkte von ähnlicher empirischer Zusammensetzung isolieren lassen, z. B. ein bei 80°—85° schmelzendes Produkt mit den Werten C = 86,29 % und H = 8,12 %. Da nun die Analysen der öligen Produkte auch ähnliche Zahlen lieferten und da die Öle kein Brom addierten und nicht mit Semicarbazid reagierten, sind Formeln wie



voraussichtlich auszuschließen. Vielmehr scheinen hier Pinakonanhydride

[1]) Vgl. Anschütz, Ber. 17, 1078 (1884); E. Fischer, Ber. 28, 2473 (1895); auch Wislicenus a. a. O.



(?)

vorzuliegen, die nur schwer in einheitliche krystalline Form zu bringen sind. Erst durch eingehendere Untersuchungen könnten nähere Anhaltspunkte über die Konstitution dieser Reaktionsprodukte gewonnen werden.

Reduktion des Diketons mit Jodwasserstoff und Phosphor. — Bildung des Isopinakons (Smp. 113°).

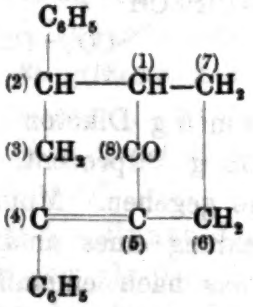
5 g Diketon wurden im zugeschmolzenen Rohre mit 3 g rotem Phosphor, 20 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und 30 g Eisessig 6 Stunden lang auf 140°—150° erhitzt. Nach der Entfernung des Eisessigs, des Jods und des Phosphors resultierte ein fast farbloses Öl, das beim Übergießen mit Petroläther fast vollkommen zu dem Isopinakon erstarrte. Es schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 113°.

I. 0,1538 g gaben 0,4570 g CO_2 und 0,1060 g H_2O.
II. 0,1165 g gaben 0,3490 g CO_2 und 0,0813 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{22}O_2$:	Gef.: I.	II.
C	81,57	81,04	81,70 %
H	7,55	7,73	7,82 „ .

Das Isopinakon reagiert nicht mit Semicarbazid. Brom wird nicht addiert. Mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung entsteht ein Öl.

Einwirkung von Chorwasserstoffgas auf das Diketon. Bildung eines Diphenylketobicyklooctens. (Bicyklo-[1,2,3]-2,4-diphenyl-8-keto-4,5-Δ-octen.)[1])



[1]) Nomenklatur nach von Bayer a. a. O.

Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine warme absolut alkoholische Lösung von 2,5 g Diketon entstand unter heftiger Erwärmung eine dunkelgelbe bis rote Flüssigkeit, die beim Eindunsten ein dunkelrotes Öl hinterläßt. Aus einer heißen Ligroinlösung dieses Öles fallen beim Erkalten Nadeln des Ketooctens aus. Smp. 122°. Ausbeute ca. 1,5 g.

I. 0,1655 g gaben 0,5300 g CO_2 und 0,0962 g H_2O.
II. 0,1537 g gaben 0,4920 g CO_2 und 0,0905 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O$:	Gef.: I.	II.
C	87,53	87,34	87,30 %
H	6,63	6,52	6,60 „ .

Das Ketoocten ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol. Es addiert leicht Brom.

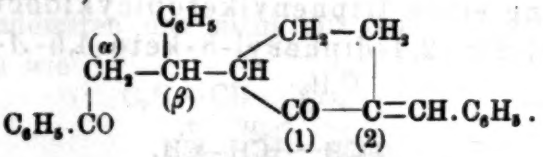
Semicarbazon des Ketooctens. Darstellung in alkoholisch-essigsaurer Lösung nach dem üblichen Verfahren. Schmilzt bei 202°—203° unter starker Zersetzung (aus Alkohol).

I. 0,1505 g gaben 0,4187 g CO_2 und 0,0910 g H_2O.
II. 0,1080 g gaben 12,5 ccm N bei 26° und 755 mm.

	Ber. für $C_{21}H_{21}ON_3$:	Gef.: I.	II.
C	76,06	75,88	— %
H	6,40	6,71	— „
N	12,71	—	12,75 „ .

Kondensationen des Diketons mit aromatischen Aldehyden.

A. Mit Benzaldehyd. Bildung der beiden stereoisomeren α-Benzoyl-β-phenyl-β-(2-benzalcyklopentanonyl)äthane,



Zu einer Lösung von 5 g Diketon (1 Mol) und 5 g Benzaldehyd (3 Mol) in 30 g 90prozent. Alkohol werden 5 g 10prozent. Natronlauge gegeben. Momentaner Farbumschlag nach Orange. Abscheidung eines anfangs öligen, später erstarrenden Produkts, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zwischen 105°—140° schmilzt. Durch systematische

Extraktionen und durch fraktionierte Krystallisationen mit Alkohol gelingt es, das Produkt zu zerlegen in das leichter lösliche hellgelbe Benzaldiketon A (Smp. 104°—106°) und in das schwerer lösliche, weiße Benzaldiketon B (Smp. 143°—144°). A bildet den weitaus größeren Anteil des Kondensationsproduktes.

Analyse des hellgelben Benzaldiketons A:

I. 0,1650 g gaben 0,5155 g CO_2 und 0,0943 g H_2O.
II. 0,1720 g gaben 0,5365 g CO_2 und 0,0985 g H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{24}O_2$:	Gef.: I.	II.
C	85,21	85,21	85,07 %
H	6,37	6,41	6,42 „ .

Analyse des weißen Benzaldiketons B:

0,1715 g gaben 0,5360 g CO_2 und 0,0970 g H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{24}O_2$:	Gef.:
C	85,21	85,24 %
H	6,37	6,34 „ .

Beide Verbindungen sind leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, Äther und Eisessig. Sie werden in Methylacetatlösung leicht durch Kaliumpermanganat oxydiert. Das Gemisch gleicher Gewichtsteile beider Benzaldiketone schmilzt zwischen 105°—135°. Beide Verbindungen addieren Brom. Benzaldiketon A (0,01 g) löst sich in 1 ccm konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, Benzaldiketon B unter gleichen Verhältnissen mit orangegelber Farbe. Beide Färbungen vertiefen sich im Verlauf eines Tages.

Umlagerungen der beiden stereoisomeren α-Benzoyl-β-phenyl-β-(2-benzalcyklopentanonyl)äthane durch Licht.

1. Durch Belichtung der Krystallpulver. Das hellgelbe Pulver des Benzaldiketons A (Smp. 104°—106°) wurde zwischen zwei Glasplatten gestreut und mehrere Tage lang von direktem Sonnenlichte bestrahlt. Es färbte sich nach und nach heller und wurde schließlich fast weiß. Der Schmelzpunkt war unscharf zwischen 105°—130°.

Das weiße Pulver des Benzaldiketons B (Smp. 143° bis 144°) bekam unter den gleichen Bedingungen zwar einen gelblichen Schein, erlitt aber keine Schmelzpunktverschiebung.

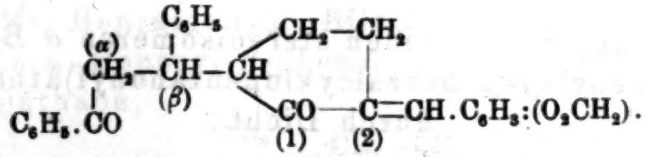
2. Durch Belichtung jodhaltiger Benzollösungen. Benzaldiketon A (1 g) wurde in jodhaltiger Benzollösung (0,01% Jod enthaltend) 6 Wochen lang dem Sonnenlichte (Juli—August) ausgesetzt, hierauf die Lösung mit Thiosulfat entfärbt und eingedunstet. Der Rückstand ist ein Harz, aus dessen heißer alkoholischer Lösung 0,25 g reines Benzaldiketon B krystallisierte.

Benzaldiketon B (1 g), in gleicher Weise behandelt, wurde ebenfalls in ein stark verharztes Produkt verwandelt, aus dem nur wieder das unveränderte Benzaldiketon B in reinem Zustande isoliert werden konnte.

3. Durch Kochen jodhaltiger Benzollösungen im diffusen Tageslichte. Benzaldiketon A (1 g). Man erhält aus der 10 Stunden lang gekochten Lösung nach Entfernung des Jods einen gelblich-weißen, zwischen 110°—140° schmelzenden Rückstand, aus dem durch Umkrystallisieren aus Alkohol 0,3 g reines Benzaldiketon B gewonnen wurde. Die Mutterlaugen enthalten Gemische beider Verbindungen.

Benzaldiketon B, in gleicher Weise behandelt, liefert ein ebenfalls krystallinisches Produkt, das unscharf schmilzt, aber nur wenig Benzaldiketon A enthält.

B. Mit Piperonal. Bildung der beiden stereoisomeren α-Benzoyl-β-phenyl-β-(2-piperonylidencyklopentanonyl)äthane,



Die Syethese dieser beiden Isomeren wird ganz analog ausgeführt wie die der beiden vorhergehenden. Man erhält aus dem Diketon (5 g) und Piperonal (5 g) ein Reaktionsprodukt, das durch fraktionierte Lösung und Krystallisation aus Ligroin in das schwach gelbe Piperonylidendiketon A (Sm. 118° bis 120°) und in das dunkelgelbe Piperonylidendiketon B (Smp. 143°—144°) zerlegt werden kann.

Analyse von A:

0,1730 g gaben 0,5020 g CO_2 und 0,0900 g H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{24}O_4$:	Gef.:
C	79,20	79,14 %
H	5,71	5,83 „ .

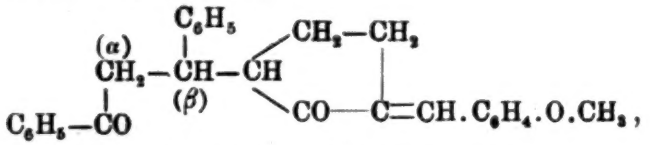
Analyse von B:

0,1740 g gaben 0,5035 g CO_2 und 0,0890 g H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{24}O_4$:	Gef.:
C	79,20	79,23 %
H	5,71	5,73 „ .

Beide Isomeren werden in Methylacetatlösung leicht durch Kaliumpermanganat oxydiert.

C. Mit Anisaldehyd. Über die beiden bei dieser Synthese entstehenden α-Benzoyl-β-phenyl-β-(2-Anisylidencyklopentanonyl)äthane



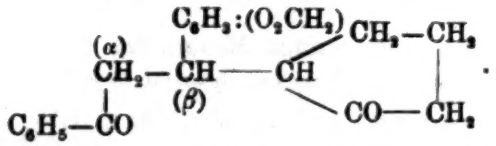
sowie über ihre zahlreichen Derivate ist bereits ausführlich berichtet worden.[1])

V. Semicyklische 1,5-Diketone durch Addition von Cyklopentanon an Piperonylidenacetophenon und an Anisylidenacetophenon;

von

Curt Striegler.

Darstellung des α-Benzoyl-β-piperonyl-β-Cyklopentanonyläthans,



Man gibt zu einem auf dem Wasserbad erwärmten Gemische von 10 g Piperonylidenacetophenon und 7 g Cyklopentanon 50 Tropfen Piperidin oder Diäthylamin. Die Masse färbt sich dunkel und bleibt nach etwa halbstündigem Er-

[1]) Stobbe, Ber. 42, 921 (1909).

wärmen und nachfolgendem Erkalten zum größten Teile ölig.[1]) Hat man das überschüssige Cyklopentanon durch Abtreiben im Wasserdampfstrome entfernt, so hat der wiederum ölige Rückstand, der trotz vieler Versuche (langsames Eindunsten kaltgesättigter Lösungen, Fällung von Aceton- und Chloroformlösungen mit Petroläther oder Ligroin usw.) nicht in den festen Zustand übergeführt werden konnte, ungefähr die empirische Zusammensetzung des erwarteten 1,5-Diketons. Um dieses in reiner Form zu isolieren, mußte das Reaktionsprodukt zunächst in das Disemicarbazon verwandelt werden.

Das Disemicarbazon des Diketons entsteht leicht auf die übliche Weise in alkoholischer Lösung. Es scheidet sich aus der Reaktionsflüssigkeit aus und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße, verfilzte Nadeln, die bei 214°—215° unter Zersetzung schmelzen.

I. 0,1520 g gaben 0,3352 g CO_2 und 0,0892 g H_2O.
II. 0,1381 g gaben 20,5 ccm N bei 16° und 756 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{30}O_4N_6 + C_2H_6O$:	Gef.: I.	II.
C	60,48	60,18	— %
H	6,45	6,58	— „
N	16,93	—	17,22 „ .

Das Disemicarbazon enthält also 1 Mol. Krystallalkohol, das beim Trocknen auf 100°—110° entweicht.

0,1448 g verloren 0,0140 g.

	Ber. für $C_{22}H_{30}O_4N_6 + C_2H_6O$:	Gef.:
C_2H_6O	9,27	9,67 %.

Das krystallalkoholfreie Disemicarbazon schmilzt bei 215° bis 216° unter Zersetzung.

I. 0,1410 g gaben 0,3159 g CO_2 und 0,0720 g H_2O.
II. 0,0783 g gaben 12,8 ccm N bei 16° und 753 mm.

---

[1]) Anmerkung. Die geringe Menge der in das Öl eingebetteter Nadeln schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 275°.

0,1433 g gaben 0,3956 g CO_2 und 0,0722 g H_2O.

	Ber. für $C_{37}H_{32}O_7$:	Gef.:
C	75,51	75,29 %
H	5,44	5,65 „ .

Eine weitere Analyse ließ sich wegen Materialmangels nicht ausführen. Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löslich mit anfangs orangegelber, später roter Farbe.

	Ber. für $C_{23}H_{20}O_4N_6$:	Gef.: I.	II.
C	61,33	61,07	— %
H	5,78	5,74	— „
N	18,67	—	18,89 „ .

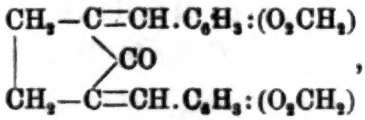
Das Diketon. Bei 10 Minuten langem Erwärmen des Disemicarbazons (1 g) mit wenig Alkohol und 10 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erhält man das freie Diketon zunächst als gelbe amorphe Masse, die nach dem Auswaschen mit Wasser, nach dem Trocknen und nach mehrmaligem Auskochen mit Petroläther krystallinisch wird. Das Diketon krystallisiert aus Alkohol in zu Drusen vereinigten Nadeln, die bei 120°—121° schmelzen.

I. 0,1521 g gaben 0,4173 g CO_2 und 0,0830 g H_2O.
II. 0,1604 g gaben 0,4404 g CO_2 und 0,0874 g H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{20}O_4$:	Gef.: I.	II.
C	75,00	74,82	74,87 %
H	5,95	6,11	6,11 „ .

Es wird durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge teilweise in seine Komponenten, Piperonylidenacetophenon und Cyklopentanon gespalten.

Versuche, das Diketon aus äquimolaren Mengen Piperonylidenacetophenon und Cyklopentanon bei Gegenwart von Natronlauge (anstatt der sekundären Basen) aufzubauen, verliefen resultatlos. Man erhält hierbei harzige Produkte, unter denen mit Sicherheit nur Dipiperonylidencyklopentanon (Smp. 252°),



nachgewiesen werden konnte. Die Entstehung dieser Verbindung findet ihre einfachste Erklärung durch die Annahme, daß die Natronlauge zunächst das Piperonylidenacetophenon in Acetophenon und Piperonal zerlegt und daß 2 Mol. des Aldehyds sich mit 1 Mol. Cyklopentanon in der bekannten Weise[1]) kondensieren.

Monoxim. Darstellung aus 4 g rohem Diketon, 0,9 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,7 g Natriumcarbonat in alko-

[1]) Mentzel, Ber. 36, 1504 (1903).

holisch-wäßriger Lösung. Nadeln, die sich langsam aus dem Reaktionsgemische ausscheiden. Smp. 133°—134° (aus 90 prozent. Alkohol).

I. 0,1330 g gaben 0,3490 g CO_2 und 0,0722 g H_2O.
II. 0,2266 g gaben 8,0 ccm N bei 16,5° und 757 mm.

	Ber. für $C_{21}H_{21}O_4N$:	Gef.: I.	II.
C	71,80	71,58	— %
H	5,98	6,08	— „
N	3,99	—	4,09 „ .

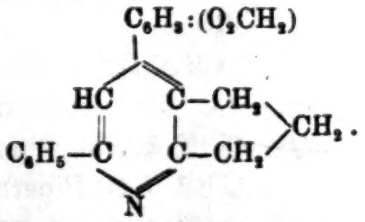
Dioxim. Läßt man überschüssiges Hydroxylaminchlorhydrat (2,4 g = 3 Mol) und 1,9 g Natriumcarbonat auf 4 g rohes Diketon einwirken, so erhält man in kurzer Zeit das Dioxim. Sechsseitige Blättchen (aus 90 prozent. Alkohol). Smp. 193°—194°.

I. 0,2934 g gaben 0,7394 g CO_2 und 0,1531 g H_2O.
II. 0,1550 g gaben 10,6 ccm N bei 16,5° und 757 mm.
III. 0,3109 g gaben 21,2 ccm N bei 21° und 752 mm.

	Ber. für $C_{21}H_{22}O_4N_2$:	Gef.: I.	II.	III.
C	68,85	68,75	—	— %
H	6,01	5,86	—	— „
N	7,65	—	7,92	7,68 „ .

Das Monoxim und das Dioxim entstehen natürlich auch aus dem vorher durch das Disemicarbazon gereinigten Diketon.

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Diketon. — Gewinnung des α-Phenyl-γ-piperonyl-pyrhydrindens,



Erwärmt man die alkoholische Lösung von 4 g rohem Diketon mit 4 g (ca. 4 Mol) Hydroxylaminchlorhydrat, so erhält man unter Auflösung des Salzes und unter lebhaftem Aufschäumen eine gelbe Flüssigkeit, die beim Eingießen in verdünnte Natronlauge eine anfangs ölige, aber bald fest werdende Masse abscheidet. Durch Umkrystallisieren aus

90prozent. Alkohol gewinnt man gelbe, lange Nadeln des Pyrhydrindens. Ausbeute 80 %. Smp. 124°—125°.

I. 0,1235 g gaben 0,3615 g CO_2 und 0,0640 g H_2O.
II. 0,1318 g gaben 0,3865 g CO_2 und 0,0640 g H_2O.
III. 0,2580 g gaben 9,7 ccm N bei 16° und 759 mm.

	Ber. für $C_{21}H_{17}O_2N$:	Gef.: I.	II.	III.
C	80,00	79,84	79,97	— %
H	5,40	5,80	5,45	— „
N	4,44	—	—	4,37 „ .

Leicht löslich in den meisten organischen Flüssigkeiten auch in heißem Wasser.

Chlorhydrat entsteht sehr leicht durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die benzolischen Lösungen der Base, des Monoxims oder des Dioxims des Diketons. Gelbe Krystalle (aus absolutem Alkohol), Smp. 260°.

0,1532 g gaben 0,0614 g AgCl.

	Ber. für $C_{21}H_{17}O_2N.HCl$:	Gef.:
Cl	10,10	9,92 %.

Das Salz ist an trockener Luft haltbar, wird aber durch Wasser hydrolysiert.

Sulfat. Aus der Lösung der Base in heißer, verdünnter Schwefelsäure. Gelbe Krystalle (aus absolutem Alkohol), Smp. 215°.

0,2164 g gaben 0,1226 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{17}O_2N.H_2SO_4$:	Gef.:
SO_4	23,24	23,34 %.

Hiernach ist das Salz das saure Sulfat.

Pikrat, Smp. 189°—190° unter Zersetzung (aus absolutem Alkohol).

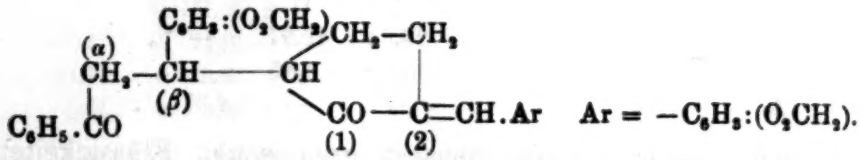
I. 0,1632 g gaben 15,0 ccm N bei 16,5° und 749 mm.
II. 0,0920 g gaben 8,5 ccm N bei 16,5° und 749 mm.

	Ber. für $C_{27}H_{20}O_9N_4$:	Gef.: I.	II.
N	10,29	10,53	10,56 %.

Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leichter in Aceton.

Kondensationen des Diketons mit aromatischen Aldehyden.

A. Mit Piperonal. Bildung des α-Benzoyl-β-piperonyl-β-(2-piperonylidencyklopentanonyl)-äthans,



Man gibt zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 4 g Diketon und 4 g Piperonal 4 ccm 10 prozent. Natronlauge und läßt das sich braun färbende Gemisch 12 Stunden lang unter Eiskühlung und weiter einige Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Hierbei scheidet sich das Piperonylidendiketon zunächst als gelbe sympöse Masse ab, die aber beim Auskochen mit wenig Alkohol fest wird. Durch Fällung ihrer kaltgesättigten Chloroformlösung mit Äther oder Petroläther, ferner durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man gelbliche, beiderseits zugespitzte Prismen. Smp. 178°—180°.

I. 0,1589 g gaben 0,4317 g CO_2 und 0,0747 g H_2O.
II. 0,2198 g gaben 0,5973 g CO_2 und 0,1037 g H_2O.

	Ber. für $C_{29}H_{24}O_6$:	Gef.: I.	II.
C	74,36	74,13	74,12 %
H	5,13	5,27	5,28 „ .

Das Piperonylidendiketon wird von konz. Schwefelsäure mit gelber, später dunkler werdender Farbe gelöst. Es entfärbt eine Bromchloroformlösung augenblicklich, ebenso eine sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung. Durch Kochen mit 20 prozent. alkoholischer Kalilauge wird die Verbindung gespalten in Acetophenon und Dipiperonylidencyklopentanon. Beide Spaltprodukte wurden durch Destillation mit Wasserdämpfen getrennt. Der flüchtige Anteil ist das Acetophenon, das durch sein bei 195°—198° schmelzendes Semicarbazon charakterisiert wurde; der nicht flüchtige Anteil ist das Dipiperonylidencyklopentanon, Smp. 252° (aus Alkohol).

Sorgt man bei der Kondensation des Diketons mit Piperonal nicht für anfängliche Kühlung, sondern operiert etwa

zur Beschleunigung der Reaktion bei höherer Temperatur, so erhält man nur das Dipiperonylidencyklopentanon.

B. Mit Anisaldehyd. Bildung des α-Benzoyl-β-piperonyl-β-(2-anisylidencyklopentanonyl)äthans.

Obige Formel. Ar = $-C_6H_4.OCH_3$.

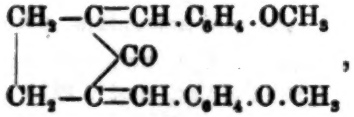
Darstellung, ganz analog wie oben, aus Diketon und Anisaldehyd. Ausscheidung warzenförmiger Krystallaggregate aus der Reaktionsflüssigkeit. Man wäscht mit Wasser, krystallisiert aus Alkohol und extrahiert mit Äther im Soxhletapparat. Weiße Nädelchen, Smp. 140°—142° (aus Methylalkohol).

I. 0,1289 g gaben 0,3608 g CO_2 und 0,0669 g H_2O.
II. 0,2284 g gaben 0,6404 g CO_2 und 0,1184 g H_2O.

	Ber. für $C_{29}H_{26}O_5$:	Gef.: I.	II.
C	76,65	76,34	76,47 %
H	5,73	5,82	5,81 „ .

Löst sich in konz. Schwefelsäure mit anfangs rein gelber, später brauner Farbe. Chemisches Verhalten wie die korrespondierende Piperonylidenverbindung.

Wird die Kondensation des Diketons mit Anisaldehyd nicht unter Kühlung, sondern durch Erwärmen ausgeführt, so erhält man an Stelle der eben beschriebenen Verbindung das Dianisylidencyklopentanon,



das durch seinen Schmelzpunkt 212° und durch die fuchsinrote Färbung mit konz. Schwefelsäure leicht erkannt werden kann.

C. Mit Benzaldehyd. Bildung des α-Benzoyl-β-piperonyl-β-(2-benzalcyklopentanonyl)äthans.

Obige Formel. Ar = C_6H_5.

Darstellung analog wie oben. Schwach gelbliche Prismen. Smp. 128°—130° (aus Alkohol).

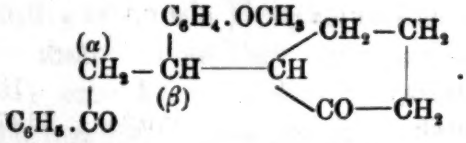
I. 0,1437 g gaben 0,4163 g CO_2 und 0,0746 g H_2O.
II. 0,2150 g gaben 0,6231 g CO_2 und 0,1109 g H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{24}O_4$:	Gef.: I.	II.
C	79,25	79,01	79,07 %
H	5,66	5,82	5,78 „ .

Löst sich in konz. Schwefelsäure mit anfangs rein gelber, später rotbrauner Farbe. Entfärbt eine Bromchloroformlösung und eine Permanganatlösung.

Auch bei dieser Synthese ist es erforderlich, unter Kühlung zu arbeiten da man sonst an Stelle des erwarteten Reaktionsproduktes das Dibenzalcyklopentanon, Smp. 189°, erhält.

Darstellung des α-Benzoyl-β-anisyl-β-cyklopentanonyläthans,



Dieses Diketon wurde aus äquimolaren Mengen Anisylidenacetophenon und Cyklopentanon in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin hergestellt, ganz ebenso wie das eben beschriebene Diketon. Man gewinnt nach halbstündigem Erwärmen[1]) ebenfalls ein öliges Produkt, das im Kälte-

[1]) Anmerkung. Nach längerem Erwärmen schieden sich einmal in dem rotbraunen öligen Reaktionsprodukte Krystalle ab, die infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Äther leicht isoliert werden konnten. Weiße Nadeln, Smp. 191°—192° (aus viel absolutem Alkohol).

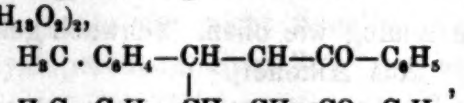
I. 0,1503 g gaben 0,4448 g CO_2 und 0,0822 g H_2O.
II. 0,2364 g gaben 0,6995 g CO_2 und 0,1255 g H_2O.

	Ber. für $C_{32}H_{28}O_4$:	Gef.: I.	II.
C	80,67	80,71	80,70 %
H	5,88	6,12	5,95 „ .

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Siedemethode.

Ber. für $C_{32}H_{28}O_4$:	Gef.:		
476	430	453	466.

Der Körper entfärbt weder eine Chloroformlösung von Brom, noch sodaalkalische Permanganatlösung. Ob hier etwa ein bimeres Anisylidenacetophenon $(C_{16}H_{14}O_2)_2$,



vorliegt, konnte nicht ermittelt werden, weil die geringe Menge der vor-

gemisch nicht erstarrte und das auch auf anderen Wegen nicht krystallinisch erhalten wurde. Seine Analyse lieferte stimmende Werte auf das Diketon.

0,1595 g gaben 0,4565 g CO_2 und 0,0981 g H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{22}O_3$:	Gef.:
C	78,26	78,03 %
H	6,83	6,92 „ .

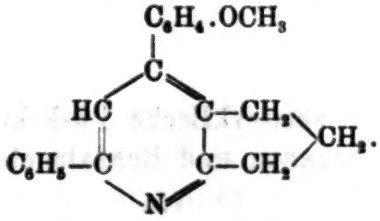
Disemicarbazon. Darstellung aus dem Öle und Semicarbazid in alkoholischer Lösung. Ausbeute 72 %. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eisessig. Smp. 235°—236° unter Zersetzung (aus viel Alkohol).

I. 0,1363 g gaben 0,3150 g CO_2 und 0,0770 g H_2O.
II. 0,2115 g gaben 35,5 ccm N bei 16° und 754 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{28}O_3N_6$:	Gef.: I.	II.
C	63,30	63,10	— %
H	6,42	6,33	— „
N	19,27	—	19,41 „ .

Aus diesem Disemicarbazon durch Spaltung mit Säuren zu dem reinen semicyklischen 1,5-Diketon zu gelangen, ist trotz mehrfacher Versuche nicht geglückt.

Das α-Phenyl-γ-anisylpyrhydrinden,



Diese Base entsteht schon bei der Einwirkung freien Hydroxylamins auf das in Alkohol gelöste ölige Diketon. Es gelang also auf diesem Wege nicht, ein Monoxim oder ein Dioxim herzustellen. Besser noch erhält man die Base auf dem für die vorher beschriebenen Pyrhydrindenderivate beschriebenen Wege durch Einwirkung von Hydroxylaminchlor-

handenen Substanz weitere Untersuchungen nicht gestattete und weil es auch nicht gelang, sie durch Erwärmen von Anisylidenacetophenon mit Piperidin (ohne Cyklopentanon) zu gewinnen. Wieland [Ber. 37, 1142 (1904)] erhielt ein bimeres Benzylidenacetophenon durch Erhitzen des monomeren Ketons mit Essigsäureanhydrid.

hydrat auf das ölige Diketon. Schwach gelb. Smp. 144°—145° (aus verdünntem Alkohol).

I. 0,1756 g gaben 0,5373 g CO_2 und 0,1020 g H_2O.
II. 0,1590 g gaben 0,4858 g CO_2 und 0,0908 g H_2O.
III. 0,2209 g gaben 8,9 ccm N bei 16° und 759 mm.

	Ber. für $C_{21}H_{19}ON$:	Gef.: I.	II.	III.
C	83,72	83,45	83,33	— %
H	6,31	6,51	6,41	— „
N	4,65	—	—	4,70 „.

Chlorhydrat. Darstellung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine absolut ätherische Lösung des öligen Diketones. Schwach gelb. Smp. 218°.

0,2082 g gaben 0,0922 g AgCl.

	Ber. für $C_{21}H_{19}ON.HCl$:	Gef.:
Cl	10,53	10,95 %.

Pikrat. Gelbe Nadeln. Smp. 185°—186° (aus absolutem Alkohol).

I. 0,1193 g gaben 11,0 ccm N bei 16° und 756,5 mm.
II. 0,2182 g gaben 20,1 ccm N bei 16° und 756 mm.

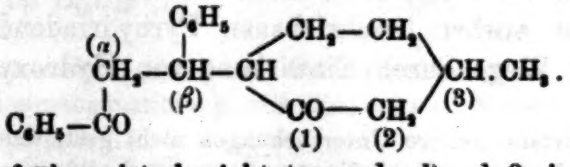
	Ber. für $C_{27}H_{22}O_5N_4$:	Gef.: I.	II.
N	10,57	10,70	10,67 %.

VI. Stereoisomere semicyklische 1,5-Diketone aus 3-Methylcyklohexanon und Benzalacetophenon;

von

Arthur Rosenburg.

Darstellung der beiden stereoisomeren α-Benzoyl-β-phenyl-β-(3-methylcyklohexanonyl)äthane,

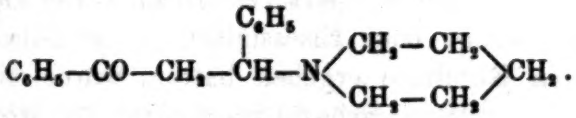


Schon früher ist berichtet worden[1]), daß in einer mit Natronlauge versetzten alkoholischen Lösung von Benzalaceto-

[1]) Stobbe, Ber. 35, 1447 (1902).

phenon und Methylcyklohexanon bei Zimmertemperatur ein Niederschlag entsteht, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol ein bei 149°—151° schmelzendes Diketon liefert. Die Wiederholung dieses Versuches hat ergeben, daß in diesem Niederschlage noch ein zweites, isomeres Diketon vorhanden ist, das von dem ersten (Diketon A) durch seine größere Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff getrennt werden kann. Das zweite Diketon (Isodiketon B) schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 135°—137°. Die Ausbeute an B ist sehr gering, an A etwa 50% der Theorie.

Außer auf diesem Wege kann man die beiden Diketone auch gewinnen durch Zusatz einiger Tropfen Piperidin zu einer Auflösung von Benzalacetophenon (1 Mol.) in Methylcyklohexanon (1 Mol). Hierbei scheiden sich nach einigen Tagen aus dem rotbraun gewordenen Reaktionsgemische zunächst weiße Nadeln eines Piperidobenzylacetophenons ab.[1]) Sie schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus leicht siedendem Petroläther bei 94°—95°.



0,1242 g gaben 5,40 ccm N bei 17° und 755 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{23}ON$:	Gef.:
N	4,79	5,01 %.

Beläßt man dieses Piperidobenzylacetophenon in der Reaktionsmasse, so verwandelt es sich im Laufe von drei Monaten in einen weißen Krystallbrei, ein Gemisch der beiden Diketone. Man trennt sie auf die oben angegebene Weise. Gesamtausbeute 70% der Theorie, davon das Isodiketon B in nur geringer Menge.

Diäthylamin wirkt ähnlich wie Piperidin.

Diketon A (Smp. 149°—151°).

Analyse und Löslichkeiten sind bereits publiziert. Optisches Drehungsvermögen in Chloroformlösung $[\alpha]_D^{20} = -20{,}12°$ und $[M]_D = -64{,}43°$. Das Diketon wird durch $1^1/_2$stündiges

[1]) Man vergleiche Seite 230 und 273.

Kochen mit 20prozent. alkoholischer Kalilauge vollständig verharzt. Piperidin ist ohne Einwirkung, selbst bei wochenlangem Stehen bei Zimmertemperatur oder bei 10stündigem Erhitzen auf 106° (also keine Umlagerung). Das Diketon löst sich in konz. Schwefelsäure mit anfangs gelber, später roter Farbe; Wasser fällt nach $^1/_4$stündiger Einwirkung 96% des ursprünglichen Körpers wieder aus. Bei der trockenen Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich das Diketon bei etwa 230° unter Abspaltung von Methylcyklohexanon; ein Teil destilliert unverändert über. Brom (2, 4 und 8 Atome Br) reagiert heftig auf eine Chloroformlösung des Diketons unter Verharzung und starker Bromwasserstoffentwicklung. Durch Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung wird das Diketon zu Benzoesäure oxydiert; β-Methyladipinsäure, die bei der analogen Oxydation des α-Benzoyl-β-piperonyl-β-(3-methylcyklohexanonyl)-äthans[1]) auftrat, konnte hier mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden.

Monosemicarbazon. Nachdem die üblichen Verfahren zur Darstellung dieses Körpers (Einwirkung von Semicarbazid auf die alkoholische oder Eisessiglösung des Diketons) keine befriedigenden Resultate ergeben hatten, wurde eine wäßrige Lösung von 5 g Semicarbazidchlorhydrat (5 Mol) und 5 g Kaliumacetat mit einer ätherischen Lösung von 2,5 g (1 Mol) Diketon überschichtet. Unter häufigerem Schütteln entsteht im Laufe mehrerer Tage das Monosemicarbazon. Es bleibt beim Eindunsten der ätherischen Lösung als eine weiße Masse zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus 80prozent. Alkohol weiße Nadeln bei 202°—204° unter lebhafter Zersetzung schmelzende Nadeln bildet.

I. 0,1321 g gaben 0,3562 g CO_2 und 0,0876 g H_2O.
II. 0,1676 g gaben 16,90 ccm N bei 17° und 744 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{27}O_2N_3$:	Gef.: I.	II.
C	73,13	73,66	— %
H	7,23	7,42	— „
N	11,16	—	11,46 „ .

Optisches Drehungsvermögen in Chloroformlösung $[\alpha]_D = +84{,}10°$ und $[M]_D = +317{,}40°$. Das Semicarbazon liefert

[1]) Vgl. die Abhandlung von Kurt Striegler Seite 260.

beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure glatt das Diketon.

Monoxim[1]) wurde dargestellt durch Einwirkung einer Hydroxylaminlösung (aus Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat) auf die alkoholische Lösung des Diketons. Smp. 215° bis 216°. Optisches Drehungsvermögen in Chloroformlösung bei 18° $[\alpha]_D = +34{,}22°$ und $[M]_D = +114{,}80°$. Das Monoxim wird im Gegensatz zum Diketon durch Kochen mit 20prozent. alkoholischer Kalilauge nicht zersetzt. Bei der trockenen Destillation entsteht ein Harz. Alle Versuche, durch Anwendung überschüssigen Hydroxylamins ein Dioxim zu bereiten, schlugen fehl, auch wenn die alkoholische Lösung des Diketons langsam in die frisch bereitete Hydroxylaminlösung getropft wurde.[2])

Oximsemicarbazon. Man erwärmt eine alkoholische Lösung des Monoxims mit überschüssigem Semicarbazid (gewonnen aus Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat). Weiße Nadeln (aus Alkohol). Smp. 239° unter Zersetzung.

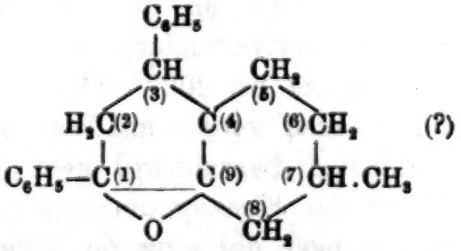
0,1490 g gaben 18,40 ccm N bei 17° und 756 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{28}O_2N_4$:	Gef.:
N	14,31	14,26%.

Optisches Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = +49{,}65°$ und $[M]_D = +194{,}90°$.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Diphenylhydrazin in alkoholischer und in Eisessiglösung auf das Diketon entstehen Harze.

Reduktion des Diketons A. — Bildung des Anhydrides des 1,9-Dioxy-1,3-diphenyl-7-methyloctohydroindens,



3 g Diketon, 8 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und 1,5 g roter Phosphor werden 4 Stunden lang auf 140°—150°

[1]) Vgl. Stobbe, Ber. 35, 1447 (1902).
[2]) Vgl. Harries, Ber. 32, 1191 (1899).

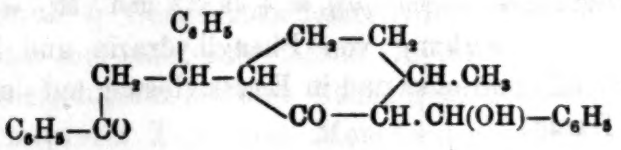
erhitzt. Beim Öffnen des Rohres wenig Druck. Reaktionsprodukt ist ein Harz, das nach der Extraktion mit Sodalösung ein gelbes Öl von eigentümlichem Geruche hinterläßt. Es bleibt in der Regel flüssig, schied aber doch bei längerem Aufbewahren im Exsiccator einige Male geringe Mengen von Krystallen ab, die wahrscheinlich das Anhydrid des erwarteten Pinakons sind. Smp. 130°—132° (aus leicht siedendem Petroläther).

0,1397 g gaben 0,4452 g CO_2 und 0,1022 g H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{24}O$:	Gef.:
C	86,77	86,91 %
H	7,98	8,19 „ .

Das Pinakonanhydrid reagiert weder mit Semicarbazid noch mit m-Nitrobenzoylchlorid. Bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig oder von Natriumamalgam auf das Diketon wurden immer nur Öle erhalten, die niemals Krystalle absetzten. Da hier wahrscheinlich keine einheitlichen Produkte vorlagen, wurden sie nicht weiter untersucht.

Kondensation des Diketons A mit Benzaldehyd. — Gewinnung des Oxybenzylderivates $C_{29}H_{30}O_3$,



Eine Lösung von 10 g Diketon (1 Mol) und 10 g Benzaldehyd (3 Mol) in der eben ausreichenden Menge 90prozent. Alkohol wird mit 10 g 10prozent. Natronlauge versetzt. Nach einigen Tagen scheiden sich aus der gelblichen Flüssigkeit weiße Nadeln der Oxybenzylverbindung ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 200°—201,5° schmelzen. Die alkoholischen Mutterlaugen werden mit Wasserdämpfen destilliert. Der überschüssige Benzaldehyd geht über, der nicht flüchtige Anteil wird aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält hierbei weitere Mengen der schwerer löslichen Oxybenzylverbindung und wenig einer bei 156°—157° schmelzenden Substanz. Analyse der Oxybenzylverbindung:

I. 0,2304 g, bei 105° getrocknet, gaben 0,6922 g CO_2 und 0,1492 g H_2O.

II. 0,1745 g, bei 105° getrocknet, gaben 0,5218 g CO_2 und 0,1160 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{20}O_2$:	Gef.: I.	II.
C	81,63	81,94	81,64%
H	7,11	7,24	7,44 „ .

Optisches Drehungsvermögen in Chloroform bei 18° $[\alpha]_D = -47{,}45°$ und $[M]_D = -202{,}30°$.

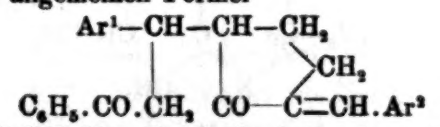
Die Verbindung ist in Methylacetatlösung beständig gegen Kaliumpermanganat, im Gegensatz zu den leichtoxydablen, ungesättigten Benzalderivaten anderer semicykischer 1,5-Diketone.[1]) Sie zersetzt sich bei der trockenen Destillation unter gewöhnlichem Druck zwischen 130° und 180° unter Entwicklung von Acetophenon, das durch seinen Geruch und durch sein bei 196°—198° unter Zersetzung schmelzendes Semicarbazon charakterisiert wurde.

Isodiketon B (Smp. 135°—137°).

Die Löslichkeiten dieses Körpers sind wenig verschieden von denen des Diketons A. In Tetrachlorkohlenstoff und in Alkohol ist er löslicher als A.

---

[1]) Ich habe einige dieser von Striegler und Georgi dargestellten Verbindungen der allgemeinen Formel



auf die Geschwindigkeit ihrer Oxydierbarkeit untersucht. In allen Fällen wurden 0,2 g der Verbindung, gelöst in 1 ccm Methylacetat, mit zehn Tropfen Sodalösung und 1 ccm n/10-Kaliumpermanganat versetzt und die Zeit bis zur Entfärbung bestimmt.

	Verbindung		Seite	Entfärbung nach
	$Ar^1 = -C_6H_3(O_2CH_2)$	$Ar^2 = -C_6H_5$	247	90 Sek.
	$Ar^1 = -C_6H_3(O_2CH_2)$	$Ar^2 = -C_6H_3(O_2CH_2)$	246	120 „
	$Ar^1 = -C_6H_4.\overset{(4)}{O}CH_3$	$Ar^2 = -C_6H_4.\overset{(4)}{O}CH_3$	247	60 „
Stereoisomer	$Ar^1 = -C_6H_5$	$Ar^2 = -C_6H_5$	238	45 „
Stereoisomer	$Ar^1 = -C_6H_5$	$Ar^2 = -C_6H_5$	„	45 „
Stereoisomer	$Ar^1 = -C_6H_5$	$Ar^2 = -C_6H_4.\overset{(4)}{O}CH_3$	241	90 „
Stereoisomer	$Ar^1 = -C_6H_5$	$Ar^2 = -C_6H_4.\overset{(4)}{O}CH_3$	„	90 „

0,1660 g gaben 0,5016 g CO_2 und 0,1153 g H_2O.

	Ber. für $C_{22}K_{24}O_2$:	Gef.:
C	82,50	82,41 %
H	7,50	7,79 „ .

Optisches Drehungsvermögen in Chloroformlösung:

$[\alpha]_D^{20} = +83{,}99°$ und $[M]_D = +269°$.

Monoxim. Darstellung wie von Diketon A. Schmilzt bei 204°—205° unter Zersetzung.

0,0972 g gaben 3,70 ccm N bei 16,5° und 756 mm.

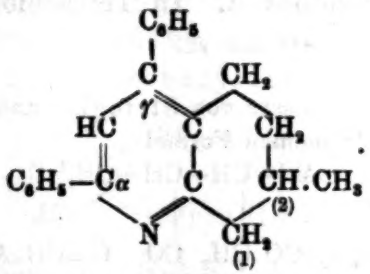
	Ber. für $C_{22}H_{25}O_2N$:	Gef.:
N	4,17	4,42 %.

Optisches Drehungsvermögen in Chloroformlösung bei 15,5°:

$[\alpha]_D = -86{,}80°$ und $[M]_D = -291°$.

Die Versuche zur Darstellung eines Dioxims schlugen auch hier fehl.

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf die beiden Diketone. — Bildung des α,γ-Diphenyl-2-methyl-Bz-tetrahydrochinolins,



Die Darstellung dieser Base aus dem Diketon A ist bereits beschrieben.[1]) Man erhält sie in gleicher Weise auch aus dem Isodiketon B. Smp. 111°—113°. Optisches Drehungsvermögen in Chloroformlösung: Mittel aus 14 Ablesungen: $[\alpha]_D^{20} = +48{,}55°$ und $[M]_D = 145{,}25°$.

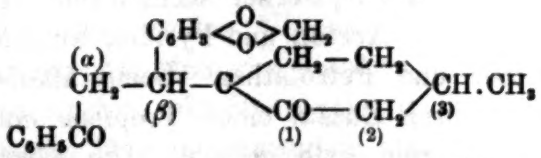
[1]) Stobbe, Ber. 35, 3980 (1902).

VII. Zwei stereoisomere semicyklische 1,5-Diketone aus 3-Methylcyklohexanon und Piperonylidenacetophenon;

von

Curt Striegler.

Die α-Benzoyl-β-piperonyl-β-(3-methylcyklohexanonyl)äthane,



Eine Mischung von 140 g Piperonylidenacetophenon[1]), 62 g optisch aktivem Methylcyklohexanon[2]), 120 g 40prozent. Natronlauge, 1500 g Alkohol gesteht nach öfterem Schütteln sehr bald zu einem gelblichen Krystallbrei. Man filtriert nach zwei Tagen ab und erhält nach dem Auswaschen mit Alkohol und Wasser ein zwischen 112°—126° schmelzendes Produkt. Durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus einem Gemisch von Essigester und Alkohol gelingt es, zwei stereoisomere farblose Diketone zu isolieren, das schwerer lösliche Diketon A (Smp. 152°—154°) und das leichter lösliche Isodiketon B (Smp. 137°—139°).

Verwendet man an Stelle der Natronlauge die sekundären Basen (Piperidin und Diäthylamin) als Kondensationsmittel, so erhält man zwar auch die Diketone, jedoch erst bei viel längerer Reaktionsdauer und in viel schlechterer Ausbeute. Höhere Temperatur beschleunigt zwar die Reaktion, führt aber zur Bildung von viel Harzen.

Diketon A.

I. 0,1486 g gaben 0,4119 g CO_2 und 0,0887 g H_2O.
II. 0,2040 g gaben 0,5662 g CO_2 und 0,1203 g H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{24}O_4$:	Gef.: I.	II.
C	75,83	75,59	75,70 %
H	6,59	6,65	6,61 „ .

[1]) Nach v. Kostanecki und Schneider, Ber. 29, 1892 (1896).

[2]) Von der Firma Heine & Co. in Leipzig. Das aus Pulegon gewonnene Präparat hatte die Konstante $[\alpha]_D = +13{,}08°$.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode. Lösungsmittel Benzol.

Ber. für $C_{22}H_{24}O_4$:	Gef.:
M.-G. = 364.	374, 366 und 388.

Optische Aktivität in Chloroformlösung bei 17°:

$$[\alpha]_D^{17} = -19{,}59° \text{ und } [M]_D = -71{,}30°.$$

Löslichkeit: 1 Teil Diketon löst sich in 520 Teilen absoluten Alkohols von 17,5°. Ferner leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Pyridin, weniger in Benzol, schwer in Äther und Petroläther. Seine alkoholischen Lösungen werden durch Zusatz eines Tropfens einer wäßrigen Eisenchloridlösung rein gelb gefärbt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs gelb, nach 24 Stunden dunkler mit grünlichem Schein. Von Piperidin wird das Diketon weder bei Zimmertemperatur noch bei 106° verändert (also keine Umlagerung).

Disemicarbazon des Diketons A. Gewinnung durch Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat (3 Mol) und Kaliumacetat (3 Mol) auf eine alkoholische Lösung des Diketons (1 Mol). Es wird durch Wasser aus der Reaktionsflüssigkeit gefällt und aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Smp. 223° bis 224° unter Zersetzung.

I. 0,1232 g gaben 0,2828 g CO_2 und 0,0708 g H_2O.
II. 0,2075 g gaben 31,0 ccm N bei 18° und 758 mm.

	Ber. für $C_{24}H_{30}O_4N_6$:	Gef.: I.	II.
C	62,76	62,58	— %
H	6,28	6,43	— „
N	17,57	—	17,21 „.

Die Chloroformlösung des Disemicarbazons dreht nach rechts.

$$[\alpha]_D = +37{,}65° \text{ und } [M]_D = +180{,}06°.$$

Monoxim, durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat (4 Mol), Natriumcarbonat (4 Mol) auf die alkoholische Lösung des Diketons (1 Mol). Nadeln, Smp. 216°—217° (aus 90proz. Alkohol).

I. 0,1225 g gaben 0,3262 g CO_2 und 0,0740 g H_2O.
II. 0,1392 g gaben 4,6 ccm bei 16° und 752 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{28}O_4N$:	Gef.: I.	II.
C	72,82	72,65	— %
H	6,60	6,77	— „
N	3,69	—	3,81 „.

Das Monoxim ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; optisches Drehungsvermögen in Eisessiglösung:

$$[\alpha]_D = -26{,}08^\circ \text{ und } [M]_D = -98{,}81^\circ.$$

Trotz des sehr großen Überschusses an Hydroxylamin wurde immer nur das Monoxim erhalten, das sich auch durch nachträgliches Kochen mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung nicht in ein Dioxim verwandeln ließ.

Diphenylhydrazin und Benzylphenylhydrazin führen zur Bildung von Harzen.

Oxydationen des A-Diketons.

1. Mit Chromtrioxyd. Zu einer Lösung von 3 g A-Diketon in 20 g Eisessig wurde allmählich eine Lösung von 9 g Chromtrioxyd in 100 g Eisessig zugetropft und das Ganze bis zur Grünfärbung (etwa eine halbe Stunde lang) auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem der Hauptteil des Eisessigs durch direkte Destillation entfernt und der Rest im Wasserdampfstrom abgeblasen war, wurde die wäßrige Lösung des Kolbenrückstandes von dem basisch essigsauren Chromoxyd abfiltriert und im Hagemannschen Apparate erschöpfend ausgeäthert Der getrocknete Ätherextrakt hinterließ beim Eindampfen die anfangs sirupöse, später erstarrende β-Methyladipinsäure. Sie wurde wiederholt aus Ligroin umkrystallisiert und schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben von Arth[1]), von Beckmann und Mehrländer[2]) bei 86°—87°. (Die von anderen Forschern[3])

[1]) Ann. de Chimie et de Phys. (6) 7, 455 (1886) Smp. 86—87,5°.
[2]) Ann. Chem. 289, 378 (1887) Smp. 86°.
[3]) Semmler Ber. 25, 3515 (1892) 84,5°
„ Ber. 26, 2256 (1893) 82°—83°
Göckel Diss. Lpzg. 1893 S. 30 79°
Wagner Ber. 27, 1642 (1894) 93°—94,5°
Manasse und Rupe Ber. 27, 1818 (1894) 88,5°—89°
Tiemann und Schmidt Ber. 29, 908, (1896) 84—85°

registrierten Schmelzpunkte differieren hiervon teilweise recht beträchtlich.)

Die Säure ist in wäßriger Lösung schwach rechtsdrehend; eine quantitative Bestimmung ihres spezifischen Drehungsvermögens ließ sich mit der nur geringen verfügbaren Menge nicht mit Sicherheit ausführen. Sie ist krystallographisch identisch mit einer β-Methyladipinsäure, die nach dem Verfahren von Semmler durch Oxydation von Pulegon erhalten wurde. Ihr Kupfersalz (durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfat) scheidet sich bei Zimmertemperatur in weißgrüner, amorpher Form ab, verwandelt sich aber beim Kochen in feine, blaugrüne Prismen. Es zeigt also das zuerst von Manasse und Rupe beobachtete, für β-Methyladipinsäure besonders charakteristische Verhalten.

Das Wasserdampfdestillat der ursprünglichen Oxydationsflüssigkeit enthielt Benzoesäure, die in der üblichen Weise identifiziert wurde.

2. Durch Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) wird das Diketon ebenfalls zu Benzoesäure oxydiert. Daneben entsteht ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Öl.

3. Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine Methylacetatlösung des Diketons wird nur das Lösungsmittel, nicht aber das Diketon oxydiert.

Isodiketon B.

I. 0,1520 g gaben 0,4217 g CO_2 und 0,0892 g H_2O.
II. 0,1825 g gaben 0,5068 g CO_2 und 0,1080 g H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{24}O_4$:	Gef.: I.	II.
C	75,83	75,66	75,74 %
H	6,59	6,58	6,64 „ .

Wallach	Ann. Chem. 296, 122 (1896)	81°—83°
v. Baeyer und Oehler	Ber. 29, 30 (1896)	89°
Barbier und Bouveault	C. r. 122, 673 (1896)	95°
Markownikoff	C.-Bl. 1903, II, 288	78°—83° bzw. 90,5°—91°
Noyes und Cox	C.-Bl. 1903, II, 1425	89,2°

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode. Lösungsmittel Benzol.

Ber. für $C_{23}H_{24}O_4$: M.-G. = 364. Gef.: 378, 374 und 358.

Bestimmung der optischen Aktivität in Chloroformlösung bei 17°:

$$[\alpha]_D^{17} = +69{,}17° \text{ und } [M]_D = +251{,}78°.$$

Löslichkeit: 1 Teil Isodiketon löst sich in 376 Teilen absoluten Alkohols bei 17,5°. Die sonstigen Löslichkeiten, das Verhalten gegen Eisenchloridlösung und gegen konz. Schwefelsäure sind ähnlich wie bei dem Diketon A. Gegen Piperidin ist das Isodiketon ebenso beständig wie das Diketon A.

Disemicarbazon des Isodiketons. Darstellung wie beim Diketon A. Smp. 172°—173° (aus 50prozent. Alkohol).

I. 0,1102 g gaben 0,2523 CO_2 und 0,0640 g H_2O.
II. 0,1892 gaben 29,2 ccm N bei 21° und 753 mm.

	Ber. für $C_{25}H_{30}O_4N_6$:	Gef.: I.	II.
C	62,76	62,43	— %
H	6,28	6,53	— „
N	17,57	—	17,41 „ .

Dieses Disemicarbazon ist linksdrehend, in Chloroformlösung bei 17°:

$$[\alpha]_D^{17} = -30{,}56° \text{ und } [M]_D = -146{,}08°.$$

Monoxim des Isodiketons. Gewinnung durch 20 Minuten langes Kochen einer alkoholisch-alkalischen Lösung äquimolarer Mengen von Diketon und Hydroxylamin. Smp. 183°—184° (aus Alkohol).

I. 0,1432 g gaben 0,3817 g CO_2 und 0,0858 g H_2O.
II. 0,1638 g gaben 5,4 ccm N bei 16° und 749 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{25}O_4N$:	Gef.: I.	II.
C	72,82	72,70	— %
H	6,60	6,72	— „
N	3,69	—	3,78 „ .

Dioxim des Isodiketons. Aus dem Diketon (1 Mol) und Hydroxylamin (4 Mol) in alkalisch-alkoholischer Lösung. Nadeln, Smp. 197°—199° (aus 80prozent. Alkohol).

I. 0,1325 g gaben 0,3392 g CO_2 und 0,0795 g H_2O.
II. 0,1235 g gaben 7,8 ccm N bei 16° und 752 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{26}O_4N_2$:	Gef.: I.	II.
C	70,05	69,82	— %
H	6,60	6,72	— „
N	7,11	—	7,28 „ .

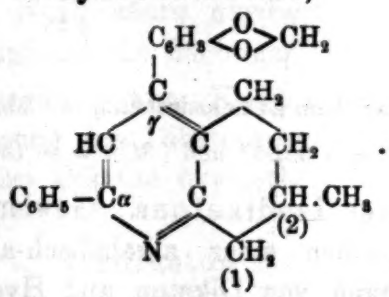
Sowohl das Monoxim, als auch das Dioxim des B-Diketons drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Messung in Acetonlösung:

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$
Monoxim . .	183°—184°	— 16,08
Dioxim . . .	197°—199°	— 104,90

Die Lösungen zeigen keine Multirotation, wie sie bei Oximen vielfach beobachtet wurde.[1])

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf die beiden Diketone.

Bildung des α-Phenyl-γ-piperonyl-2-methyl-Bz-tetrahydrochinolins,



Darstellung. a) Aus den Monoximen der beiden Diketone. Leitet man in eine benzolische Suspension des einen oder des anderen Monoxims trocknes Chlorwasserstoffgas ein, so erhält man unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine gelbliche Lösung, die beim Eindunsten das Chlorhydrat der Bz-Tetrahydrochinolinbase als sirupöse Masse hinterläßt. Die aus diesem Salze beim Übergießen mit verdünnter Natronlauge abgeschiedene freie Base schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 125°—126°.

Analyse der aus dem Oxim des Isodiketons B erhaltenen Base:

[1]) Vgl. z. B. O. Ruff, Ber. 31, 1576, 1577 (1898).

I. 0,1334 g gaben 0,3929 g CO_2 und 0,0742 g H_2O.
II. 0,1744 g gaben 6,3 ccm N bei 17° und 754 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{21}O_2N$:	Gef.: I.	II.
C	80,47	80,32	— %
H	6,12	6,23	— „
N	4,08	—	4,15 „ .

Die Base ist rechtsdrehend. Messung in Chloroformlösung: $[\alpha]_D = +44{,}66°$ und $[M]_D = +153{,}18°$.

Sie ist leicht löslich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, schwerer in Äther, Methyl- und Äthylalkohol. Konz. Schwefelsäure löst mit olivgrüner Farbe.

Pikrat. Smp. 180°—181° unter Zersetzung (aus Alkohol).

0,1824 g gaben 15,5 ccm N bei 18° und 746 mm.

	Ber. für $C_{29}H_{24}O_9N_4$:	Gef.:
N	9,79	9,63 %.

Optische Drehung des Pikrates in Chloroformlösung:
$[\alpha]_D = -30{,}14°$ und $[M]_D = -172{,}4°$.

b) Aus den Diketonen. Man erwärmt eine absolut alkoholische Lösung der Diketone (1 Mol) und Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol) eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade und gießt die resultierende gelbliche Lösung nach der Abkühlung in eiskalte verdünnte Natronlauge. Hierbei scheidet sich die Base zunächst in weißlich-gelben Flocken aus. Sie wird durch Lösen in leicht siedendem Petroläther von einigen Beimengungen getrennt, dann mit kaltem Methylalkohol extrahiert und aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Blättchen, Smp. 125°—126°.

Analyse der aus dem A-Diketon erhaltenen Base:
I. 0,1217 g gaben 0,3581 g CO_2 und 0,0666 g H_2O.
II. 0,2326 g gaben 8,5 ccm N bei 18° und 756 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{21}O_2N$:	Gef.: I.	II.
C	80,47	80,25	— %
H	6,12	6,14	— „
N	4,08	—	4,19 „ .

Optische Drehung in Chloroformlösung:
$[\alpha]_D = +44{,}32°$ und $[M]_D = +152{,}02°$.

Mit Pikrinsäure wurde in alkoholischer Lösung ein Pikrat erhalten, das dem oben beschriebenen gleich ist. Smp. 180° bis 181° (unter Zersetzung).

0,1126 g gaben 9,7 ccm N bei 17° und 750 mm.

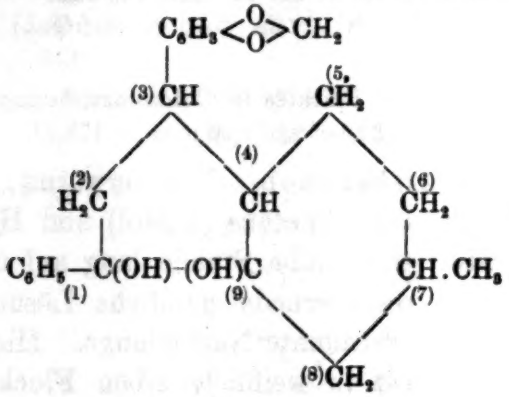
	Ber. für $C_{29}H_{24}O_2N_4$:	Gef.:
N	9,79	9,86 %.

Optische Drehung des Pikrates in Chloroformlösung (bei 17°):

$[\alpha]_D = -30{,}52$ und $[M]_D = -174{,}57$.

Aus allen diesen Bestimmungen folgt, daß die aus den beiden Diketonen direkt oder aus deren beiden Monoximen erhaltenen Tetrahydrochinolinbasen chemisch und optisch identisch sind.

Reduktion der stereoisomeren semicyklischen 1,5-Diketone. — Bildung der stereoisomeren 1,9-Dioxy-1-phenyl-3-piperonyl-7-methyloctohydroindene,



Reduktion des A-Diketons. Gewinnung des Pinakons (Smp. 66°—68°).

Zur Verwendung kamen sowohl Natriumamalgam als auch Jodwasserstoffsäure und Phosphor; Zinkstaub und Eisessig waren ohne Wirkung.

a) Mit Natriumamalgam. Zu einer Lösung von 5 g Diketon in 100 g 90prozent. Alkohol werden bei 60°—70° unter beständigem Einleiten eines Kohlensäurestromes allmählich 600 g 3prozent. Natriumamalgams (20fach der berechneten Menge) hinzugegeben. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wird vom Natriumcarbonat abfiltriert und die alkoholische Lösung eingedampft. Der Rückstand ist ein Öl, das erst durch öfteres Auskochen mit leicht siedendem Petroläther erstarrt. Man krystallisiert aus Alkohol und erhält weiße Nadeln des Pinakons, bei 66°—68° schmelzend.

b) **Mit Jodwasserstoff und Phosphor.** Man erhitzt 1 g A-Diketon, 2 g roten Phosphor und 10 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) im geschlossenen Rohre 6 Stunden lang auf 140°. Das hierbei resultierende Öl wird nach Entfernung des Jods in gleicher Weise wie oben gereinigt und liefert dasselbe Pinakon wie oben.

I. 0,1220 g gaben 0,3362 g CO_2 und 0,0785 g H_2O.
II. 0,1326 g gaben 0,3659 g CO_2 und 0,0861 g H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{26}O_4$:	Gef.: I.	II.
C	75,41	75,16	75,26 %
H	7,11	7,21	7,28 „

Optische Drehung in Chloroformlösung:
$[\alpha]_D = -3{,}82°$ und $[M]_D = -13{,}97°$.

Das Pinakon löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Essigester und Pyridin, schwerer in Benzol, Petroläther und Ligroin. Liefert kein Semicarbazon.

Reduktionen des B-Diketons. — Gewinnung des Pinakons (Smp. 83°—84°).

Diese Versuche wurden in gleicher Weise wie die obigen ausgeführt. Man erhält sowohl durch Natriumamalgam als auch mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor das gleiche Reaktionsprodukt, dessen alkoholische Lösungen glänzende Prismen eines bei 83°—84° schmelzenden Pinakons abscheiden. Es hat eine größere Krystallisationstendenz wie das isomere.

I. 0,1158 g gaben 0,3190 g CO_2 und 0,0731 g H_2O.
II. 0,1652 g gaben 0,4558 g CO_2 und 0,1053 g H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{26}O_4$:	Gef.: I.	II.
C	75,41	75,13	75,24 %
H	7,11	7,09	7,14 „

Optische Drehung in Chloroformlösung:
$[\alpha]_D = -25{,}35°$ und $[M]_D = -92{,}78°$.

Das Pinakon löst sich, ebenso wie sein Stereoisomeres, in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe. Reagiert nicht mit Semicarbazid.

Spaltungen der beiden Diketone.

1. **Durch trockene Destillation.** Beide Diketone zersetzen sich unter Bräunung beim Erhitzen über ihre Schmelz-

temperatur. Unter gewöhnlichem Druck destilliert bei 165° bis 170° Methylcyklohexanon über, das durch seinen Geruch, durch die optische Aktivität und durch sein Semicarbazon (Blättchen, Smp. 180°)[1]) charakterisiert wurde. Der Destillationsrückstand enthält, falls das Erhitzen bei 175° abgebrochen wird, Piperonylidenacetophenon (Smp. 122°. Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure). Unter vermindertem Druck, bei 12 mm, destillieren bei etwa 75° die beiden Diketone teilweise unzersetzt über, das A-Diketon in größerer Menge als das Isodiketon. Zum anderen Teile liefern sie dieselben Spaltungsprodukte wie oben. Ein bestimmter Siedepunkt ließ sich nicht fixieren.

2. Durch Alkalien. Bei zweistündigem Erhitzen der Diketone mit alkoholischer Kalilauge (7 % KOH) erhält man eine braune, nach Acetophenon riechende Flüssigkeit. Sie wird direkt mit Wasserdämpfen destilliert. Das Destillat enthält das Acetophenon, das sehr leicht in sein Semicarbazon[2]) (Smp. 196°—198°) überzuführen ist. Nach diesem Befunde mußte das andere Spaltprodukt der Diketone Piperonylidenmethylcyklohexanon sein. Wir haben daher die nicht mit Wasserdämpfen flüchtigen Reaktionsprodukte hierauf untersucht, konnten aber aus diesen braunen Harzen keine krystallinischen Stoffe isolieren. Das vermutete Keton hat sich also nicht nachweisen lassen, trotzdem ich mich vorher mit den Eigenschaften dieser bisher nicht beschriebenen Substanz bekannt gemacht hatte (siehe unten).

Kocht man die obigen alkoholisch-alkalischen Lösungen kürzere Zeit (etwa 20 Minuten lang), so bleiben die Diketone zum Teil unverändert. Das A-Diketon erweist sich auch hier, ebenso wie bei der trockenen Destillation, beständiger, als das Isodiketon. Eine Umlagerung der Diketone und eine damit verbundene Racemisierung hat nicht stattgefunden.

Versuche der Racemisierung der stereoisomeren Diketone.

Durch diese Versuche sollte gezeigt werden, ob die optische Drehung der Diketone eine Änderung erführe durch

[1]) Wallach, Ann. Chem. 289, 338 (1887).
[2]) Stobbe, Ann. Chem. 308, 124 (1899).

zweijährige Aufbewahrung bei Zimmertemperatur (II), nach 50stündigem Erhitzen auf 95° (III) und nach dreistündigem Erhitzen in schwefelsaurer alkoholischer Lösung (IV). Die folgenden Werte beziehen sich auf Messungen der Chloroformlösungen; die unter (I) auf die vorher frisch aus Alkohol krystallisierten Diketone.

	Diketon A	Iso-Diketon B
	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$
I	− 19,61°	+ 69,17°
II	− 19,63°	+ 69,13°
III	− 19,62°	+ 69,10°
IV	− 19,53°	+ 69,11°

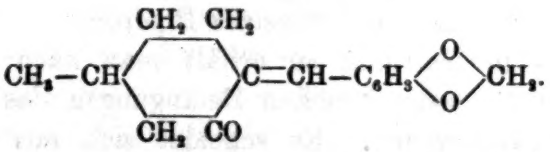
Außerdem wurden noch Anisollösungen vor und nach dem Sieden gemessen.

	Diketon A $[\alpha]_D$	Iso-Diketon B $[\alpha]_D$
Anisollösung vor dem Erwärmen	− 8,42°	+ 38,60°
„ nach 1stündigem Erwärmen	− 8,30°	—
„ „ 2 „ „	− 8,30°	—
„ „ 12 „ „	− 8,23°	+ 38,50°

Hieraus folgt, daß auf diesen Wegen eine Racemisierung nicht zu erreichen ist. Ein Erhitzen in Essigsäureanhydrid oder in siedendem Naphthalin führte zu tiefgehenden Zersetzungen.

Kondensation von Methylcyklohexanon und Piperonal.

1. Gewinnung des 6-Piperonyliden-3-methylcyklohexanons,



Zu einer mit Eiskochsalzmischung gekühlten Lösung von 2 g Methylcyklohexanon in 20 g Alkohol wurde innerhalb einer Stunde eine gekühlte Lösung von 2 g Piperonal und 0,1 g Natrium in 60 g Alkohol gegeben und das Ganze einen Tag lang bei Winterkälte belassen. Beim Eingießen in Wasser scheiden sich gelbliche Massen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus viel Petroläther und aus Alkohol die schwachgelben

Nadeln des bei 85° schmelzenden Piperonylidenmethylcyklohexanons liefern. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die jedoch nach einiger Zeit in Braun und Rotbraun umschlägt.

0,2288 g gaben (nach Dennstedt) 0,6175 g CO_2 und 0,1365 g H_2O.

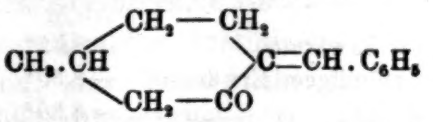
	Ber. für $C_{15}H_{16}O_3$:	Gef.:
C	73,77	73,60 %
H	6,56	6,69 „ .

Optische Drehung in alkoholischer Lösung:

$$[\alpha]_D = -227{,}48°.$$

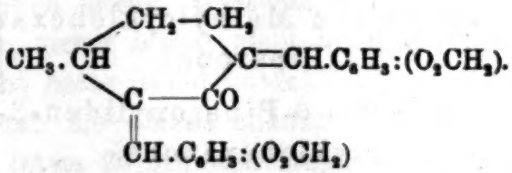
Die sehr verstärkte optische Aktivität wird zum Teil durch die streptostatische Doppelbindung bedingt sein.[1])

Dem Keton wurde die obige Formel gegeben, weil das entsprechende Monobenzalderivat des Methylcyklohexanons nach Wallach[2]) und Tetry[3]) die Formel



hat. Eine solche Konstitution hätte auch dasjenige Piperonylidenmethylcyklohexanon haben müssen, das bei der Alkalispaltung der beiden semicyklischen 1,5-Diketone erwartet wurde.

2. Gewinnung des 2,6-Dipiperonyliden-3-methylcyklohexanons,



Verwendet man überschüssiges Piperonal (3 Mol) und die doppelte Menge Natrium, so erhält man nach dem obigen Verfahren unter sonst gleichen Bedingungen das Dipiperonylidenmethylcyklohexanon. Es scheidet sich aus der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit als amorphe Masse ab, die bei wiederholtem Aufkochen mit Alkohol krystallinisch wird.

---

[1]) Vgl. Haller, Compt. rend. **136**, 1222—1226 (1903); Chem. Ztg. **27**, 371 (1903); **26**, 756 (1902); **28**, 667 (1904); H. Rupe, Ann. Chem. **327**, 157 und dortige Zitate (1903).

[2]) Ber. **29**, 1597 (1896).

[3]) Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 302 (1902).

Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol. Das orangegelbe Keton löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

I. 0,1457 g gaben 0,3908 g CO_2 und 0,0703 g H_2O.
II. 0,1889 g gaben 0,5070 g CO_2 und 0,0920 g H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{20}O_3$:	Gef.: I.	II.
C	73,40	73,16	73,20 %
H	5,32	5,41	5,46 „ .

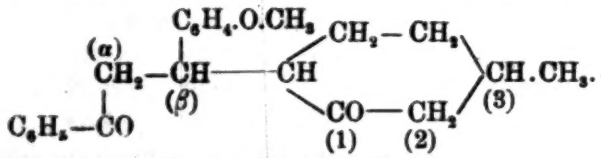
Optische Drehung in alkoholischer Lösung:
$[\alpha]_D = -31{,}62°$.

VIII. Semicyklische 1,5-Diketone durch Addition von 3-Methylcyklohexanon an Anisylidenacetophenon und an Dibenzalaceton;

von

George S. Cruikshanks.

Darstellung der beiden stereoisomeren α-Benzoyl-β-anisyl-β-(3-methylcyklohexanonyl)äthane,



1. Eine Lösung von 60 g Anisylidenacetophenon, 28,5 g Methylcyklohexanon in 650 g 90prozent. Alkohol erstarrt nach Zugabe von 130 g 40prozent. Natronlauge bei Zimmertemperatur im Verlauf einiger Tage zu nadelförmigen Krystallen, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol sehr abweichende Schmelzpunkte haben. Man isoliert daraus durch fraktionierte Krystallisation aus Gemischen von Essigester und hochsiedendem Petroläther die beiden semicyklischen 1,5-Diketone. Das schwerer lösliche Diketon A schmilzt bei 157°—159° (aus Essigester), das leichter lösliche Isodiketon B bei 128°—130°.

2. Läßt man eine Lösung von 1 g Anisylidenacetophenon in überschüssigem Methylcyklohexanon nach Zusatz von zwanzig Tropfen Diäthylamin bei Zimmertemperatur stehen, so setzt

sich nach mehreren Wochen eine krystallinische Masse ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren das reine Diketon A (Smp. 158°—159°) liefert. Das Diketon B wurde hierbei nicht beobachtet.

Diketon A.

I. 0,1915 g gaben 0,5535 g CO_2 und 0,1255 g H_2O.
II. 0,1800 g gaben 0,5215 g CO_2 und 0,1220 g H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{28}O_3$:	Gef.: I.	II.
C	78,85	78,82	79,01 %
H	7,42	7,28	7,53 „ .

Optisches Drehungsvermögen in Chloroformlösung:

$[\alpha]_D = +71{,}21°$ und $[M]_D = +249$.

Schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, leichter in Benzol und Chloroform. Färbung mit konz. Schwefelsäure rötlichgelb. Bei der Einwirkung von Diphenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung wird ein Harz gebildet.

Isodiketon B.

I. 0,1710 g gaben 0,4945 g CO_2 und 0,1145 g H_2O.
II. 0,1800 g gaben 0,5230 g CO_2 und 0,1205 g H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{28}O_3$:	Gef.: I.	II.
C	78,85	78,82	79,29 %
H	7,42	7,40	7,39 „ .

Optisches Drehungsvermögen in Chloroformlösung:

$[\alpha]_D = +19{,}2°$ und $[M]_D = +67$.

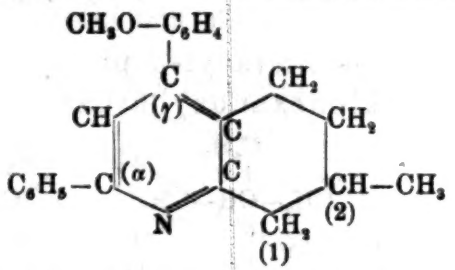
Löslichkeiten wie das isomere Diketon. Wird durch Chromtrioxyd in Eisessiglösung[1]) nach dem für das α-Benzoyl-β-piperonyl-β-(3-methylcyklohexanonyl)äthan angegebenem Verfahren[2]) zu β-Methyladipinsäure (Smp. 86°—87°) und zu Benzoesäure oxydiert. Verharzt mit Diphenylhydrazin.

---

[1]) Nach Versuchen von Alexander Schwyzer.
[2]) Vgl. Kurt Striegler, Seite 260.

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf die beiden stereoisomeren Diketone. — Bildung des α-Phenyl γ-anisyl-2-methyl-Bz-tetrahydrochinolins.

(Unter Mitwirkung von **Alexander Schwyzer**).



Man kocht eine Lösung von 4 g Diketon A oder Isodiketon B mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in 50 g absolutem Alkohol drei Stunden lang und gießt die gelb gewordene Flüssigkeit in verdünnte Natronlauge. Hierbei erhält man in beiden Fällen ein schmutzig gelbes amorphes Pulver, das nicht in krystallinische Form zu bringen war. Die folgenden Analysen lieferten annähernde Werte für die erwartete Base.

I. 0,1131 g gaben 0,3504 g CO_2 und 0,0661 g H_2O.
II. 0,1133 g gaben 4 ccm N bei 757 mm und 16,5°.

	Ber. für $C_{23}H_{23}ON$:	Gef.: I.	II.
C	83,89	84,49	— %
H	6,99	6,53	— „
N	4,25	—	4,10 „ .

Optisches Drehungsvermögen in Chloroformlösung:

$$[\alpha]_D = +46{,}35^\circ \text{ und } [M]_D = +30{,}50^\circ.$$

Zur weiteren Charakterisierung der Base wurden die folgenden Salze dargestellt.

Pikrat. Smp. 170° (aus Alkohol). Optisches Drehungsvermögen in Chloroformlösung $[\alpha]_D = -45{,}55^\circ$ und $[M]_D = +51{,}47^\circ$.

0,1238 g gaben 11,2 ccm N bei 20° und 750 mm.

	Ber. für $C_{29}H_{26}O_8N_4$:	Gef.:
N	10,03	10,21 %.

Das Chloroplatinat. Gelb. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

0,4175 g hinterließen beim Glühen 0,0750 g Pt.

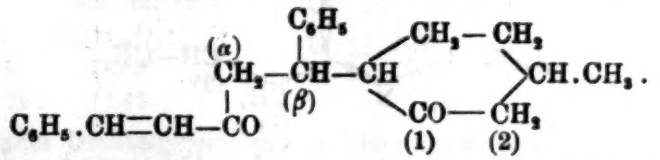
	Ber. für $(C_{23}H_{23}ON)_2H_2PtCl_6$:	Gef.:
Pt	18,25	17,96 %.

Das Dichromat. Dunkelgelb. Zersetzt sich leicht mit kochendem Wasser.

0,3770 g hinterließen beim Glühen 0,0655 g Cr_2O_3.

	Ber. für $(C_{23}H_{23}ON)_2H_2Cr_2O_7$:	Gef.:
Cr_2O_3	17,44	17,37 %.

Darstellung des α-Zimtacyl-β-phenyl-β-(3-methylcyklohexanonyl)äthans,



Man versetzt eine Lösung von 10 g Dibenzalaceton in 50 g Methylcyklohexanon mit 250 Tropfen Diäthylamin. Nach mehreren Tagen setzt sich das semicyklische 1,5-Diketon ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 149°—150° schmilzt.

I. 0,1720 g gaben 0,5240 g CO_2 und 0,1180 g H_2O.
II. 0,1735 g gaben 0,5275 g CO_2 und 0,1195 g H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{26}O_2$:	Gef.: I.	II.
C	83,23	83,08	82,92 %
H	7,51	7,62	7,65 „ .

Das Diketon ist bei Zimmertemperatur schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Ligroin. Gibt mit konz. Schwefelsäure rotbraune Färbung. Versuche, die beiden Ketone zu äquimolaren Mengen in alkoholischer oder benzolischer Lösung in Gegenwart von Diäthylamin zu addieren, hatten keine befriedigenden Resultate. Es ist durchaus zweckmäßig, daß das eine der Ketone, das flüssige Methylcyklohexanon selbst als Lösungsmittel fungiert. Natronhydrat und Ammoniak in alkoholischer Lösung verharzen das Gemisch der beiden Ketone.

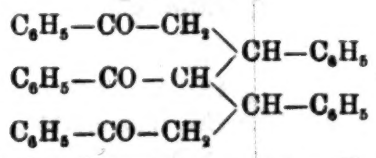
IX. Versuche, d-Fenchon oder Campher an Benzalacetophenon oder an andere α,β-ungesättigte Ketone zu addieren;

von

Robert Georgi und **Alexander Schwyzer.**

Fenchon und Benzalacetophenon.

Mit Natronlauge. — Bildung des Dibenzaltriacetophenons,



Eine alkoholische Lösung von 16 g Fenchon (1 Mol) und 20 g Benzalacetophenon (1 Mol) färbt sich auf Zusatz von 15 g 40 prozent. Natronlauge zuerst rötlich und schließlich tief dunkelrot. Sie scheidet nach einigen Tagen feste Massen ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und aus Ligroin das bei 197° schmelzende Dibenzaltriacetophenon ergeben.

I. 0,1500 g gaben 0,4670 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.
II. 0,1575 g gaben 0,4886 g CO_2 und 0,0880 g H_2O.

	Ber. für $C_{33}H_{32}O_3$:	Gef.: I.	II.
C	85,02	84,91	84,60 %
H	6,03	6,35	6,26 „ .

Das Triketon hat die von St. von Kostanecki[1]) beschriebenen Eigenschaften, färbt konz. Schwefelsäure rot und liefert bei der Destillation Benzalacetophenon und Acetophenon. Es ist jedenfalls entstanden durch Spaltung des Benzalacetophenons in Benzaldehyd und Acetophenon und durch anderweite Wiedervereinigung der beiden Spaltprodukte. Das Fenchon hat sich nicht an der Reaktion beteiligt.

Mit Piperidin. Bildung des Piperidobenzylacetophenons, $C_6H_5.CH(C_5H_{10}N).CH_2.CO.C_6H_5$.

Werden 6 g Fenchon und 8 g Benzalacetophenon mit 80 Tropfen Piperidin einige Stunden lang auf dem Wasserbade

[1]) Ber. **29**, 1495 (1896).

erwärmt und das Ganze darauf einige Tage lang im Kältegemisch gekühlt, so scheiden sich aus der gelbroten Masse Krystalle des Piperidobenzylacetophenons ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 94° schmelzen. Dasselbe Produkt entsteht natürlich auch ohne Fenchon.[1]) Das cyklische Keton ist auf diese Weise nicht mit dem ungesättigten Keton zu vereinigen.

Das Piperidobenzylacetophenon wird beim Erhitzen und beim Erwärmen mit Wasser, selbst schon an feuchter Luft in Benzalacetophenon und Piperidin gespalten. Es hat schwach basische Eigenschaften.

I. 0,1500 g gaben 0,4515 g CO_2 und 0,1050 g H_2O.
II. 0,1652 g gaben 0,4958 g CO_2 und 0,1190 g H_2O.
III. 0,5095 g gaben 21,4 ccm N bei 18° und 735 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{23}ON$:	Gef.: I.	II.	III.
C	81,84	82,09	81,85	— %
H	7,92	7,85	8,07	— „
N	4,79	—	—	4,69 „ .

Das Chlorhydrat. Darstellung durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut ätherische Lösung der Base. Smp. 123°—124°.

0,1807 g gaben 0,0785 g AgCl.

	Ber. für $C_{20}H_{23}ON.HCl$:	Gef.:
Cl	10,75	10,74 %.

Das Pikrat. Smp. 86°— 88°.

0,2010 g lieferten 19,1 ccm N bei 16° und 750 mm.

	Ber. für $C_{26}H_{26}O_8N_4$:	Gef.:
N	10,75	10,92 %.

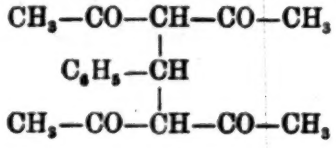
Fenchon und Anisalacetophenon.

Ebenso wenig wie mit Benzalacetophenon läßt sich das Fenchon mit Anisalacetophenon vereinigen. Alkoholische Natronlauge wirkt verharzend auf das Gemisch der beiden Ketone. Piperidin ist ohne Einwirkung. Das dem Piperidobenzylacetophenon entsprechende Piperidoanisylacetophenon, $H_3CO.C_6H_4.CH(C_5H_{10}N).CH_2.CO.C_6H_5$, ist, wie speziell hierauf angestellte

[1]) Vgl. die analogen Reaktionen zwischen Benzylidenacetylaceton und Piperidin, Ruhemann und Watson, Journ Chem. Soc. 85, 1170 (1904).

Versuche ergaben, zu unbeständig, als daß es ohne vollständigen Abschluß der feuchten Luft in reiner Form hätte isoliert werden können.

Fenchon und Benzylidendiacetylaceton mit Piperidin. Auch diese beiden Ketone lassen sich nicht vereinigen. Läßt man Piperidin auf ihr Gemisch in der oben für Benzalacetophenon angegebenen Weise einwirken, so scheidet sich aus der Reaktionsmasse das Benzylidendiacetylaceton



aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 165° schmilzt.

0,1575 g gaben 0,4110 g CO_2 und 0,0985 g H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O_4$:	Gef.:
C	70,83	71,17 %
H	6,94	7,01 „ .

Das Tetraketon hat die von Knövenagel[1]) beschriebenen Eigenschaften.

Campher und Benzalacetophenon.

Läßt man auf die alkoholischen oder benzolischen Lösungen äquimolarer Mengen Campher und Benzalacetophenon die bisher angewandten Kondensationsmittel, Natronlauge, Diäthylamin oder Piperidin einwirken, so scheidet sich aus den Reaktionsmassen zunächst ein zähflüssiges Öl ab. Man trennt es von der Mutterlauge und erhält beim Schütteln mit kaltem Alkohol das Dibenzaltriacetophenon (α-Modifikation), Smp. 198° (nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol).

I. 0,1598 g gaben 0,5000 g CO_2 und 0,0877 g H_2O.
II. 0,1460 g gaben 0,4546 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.

	Ber. für $C_{38}H_{32}O_3$:	Gef.: I.	III.
C	85,10	85,17	85,06 %
H	6,03	5,91	6,28 „ .

[1]) Ann. Chem. 281, 81 (1904).

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform.

	Ber. für $C_{38}H_{32}O_2$:	Gef.:	
M.-G.	520	531	530.

Das Triketon ist identisch mit dem oben erwähnten. Es wird nach von Kostanecki durch längeres Digerieren mit Natronlauge in die bei 256° schmelzende β-Modifikation verwandelt.

Campher und Benzalacetophenon lassen sich also auf die angegebenen Weisen nicht miteinander vereinigen.

---

p-Jodbenzaldehyd und Derivate mit ein- und mehrwertigem Jod;

von

C. Willgerodt und **Alexis Ucke.**

I. p-Jodbenzaldehyd, $C_6H_4.CHO^{(1)}.J^{(4)}$.

Diese bereits bekannte Verbindung wurde von uns folgendermaßen aus dem technisch hergestellten Anhydroparaamidobenzaldehyd, C_7H_5N, den wir aus der Fabrik von Geigy in Basel bezogen, dargestellt:

35 g konz. Schwefelsäure wurden mit $1^1/_2$ Liter Wasser versetzt und in die zum Sieden erhitzte verdünnte Schwefelsäure 20 g Anhydro-p-amidobenzaldehyd eingetragen. In einem 3—4 Liter fassenden Kolben wurde dann die dunkel gefärbte Lösung unter fortwährendem Umschütteln mit Wasser und Eis auf 5° abgekühlt, wobei sich dunkelbraune Kryställchen des schwefelsauren p-Amidobenzaldehydes ausschieden. Die Diazotierung geschah in der üblichen Weise mit einer Lösung von 12 g Natriumnitrit. Da sich die Umsetzung ziemlich langsam vollzieht, so ist es geboten, das Reaktionsgemisch 3 Stunden lang oder länger in Eiswasser stehen zu lassen. Es entsteht dabei eine hellgelbe Lösung, auf der sich eine Schicht dunkler Flocken ablagert. Ohne zu filtrieren, gießt man in diese Lösung der Diazoverbindung eine Lösung von 40 g Jodkalium und erhitzt den Kolben am Rückflußkühler auf einem Wasser-

bade so lange, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Die durch ausgeschiedenes Jod dunkel gefärbte Lösung wird hierauf bis zur Entfärbung mit schwefliger Säure behandelt. Der p-Jodbenzaldehyd lagert sich auf dem Boden des Kolbens als ein dunkel gefärbtes Öl ab; beim Überdestillieren mit Wasserdampf wird er rein weiß und erstarrt meist schon im Kühlrohr, so daß ein Verstopfen desselben leicht eintreten kann. Die Ausbeute von 20 g Anhydro-p-amidobenzaldehyd betrug 30—33 g, während die Theorie 45 g erfordert.

Der mit Wasserdampf überdestillierte p-Jodbenzaldehyd ist schon so rein, daß ein Umkrystallisieren für weitere Verwendung in den meisten Fällen unnötig war.

II. Jodosoverbindungen, die sich vom p-Jodbenzaldehyd ableiten.

1. p-Jodidchloridbenzaldehyd, $JCl_2.C_6H_4.CHO$, fällt aus einer konzentrierten, abgekühlten Chloroformlösung des Jodbenzaldehyds in Form gelber Krystalle aus, wenn man dieselbe mit Chlor sättigt. Es ist so beständig, daß es abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und getrocknet werden kann.

2. p-Jodosobenzaldehyd, $C_6H_4.JO.CHO$.

Zur Darstellung vorstehender Verbindung wird das Jodidchlorid mit konz. Sodalösung verrieben und alsdann einen Tag lang vermittelst einer Turbine gerührt. Hierauf wird die entstandene Jodosoverbindung abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und schließlich mit Äther extrahiert.

III. p-Tolylbenzaldehydjodiniumverbindungen.

1. p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumhydroxyd,
$CH_3^{(1)}.C_6H_4(J.OH)^{(4)}C_6H_4.CHO^{(1)}$.

Werden p-Jodosobenzaldehyd und p-Jodotoluol zu gleichen Gewichtsteilen mit der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds und Wasser zusammengerieben und das Gemisch darauf in einem Gefäße mittels eines Rührapparates 12 Stunden lang umgerührt, so hat sich bereits der größte Teil der reagierenden Substanzen umgesetzt. Man filtriert die festen Massen ab und behandelt sie wiederum mit Wasser in der beschriebenen Weise. Die klaren, farblosen Filtrate werden vereinigt, sie reagieren alkalisch und enthalten die freie Base,

die sich aber nicht isolieren läßt. Beim Eindampfen und selbst beim Verdunsten der Lösung tritt Zersetzung der Base ein, wie aus der Trübung der klaren Flüssigkeit hervorgeht. Die Basenlösung muß deshalb bald nach ihrer Darstellung auf Salze verarbeitet werden.

2. p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumchlorid, $CH_3.C_6H_4(J.Cl)C_6H_4.CHO$.

Da dieses Salz selbst in kaltem Wasser leicht löslich ist, so erhält man beim Versetzen der Lösung der Base mit Kochsalzlösung nur einen geringen Niederschlag. Die Abscheidung des Chlorhydrats kann aber dadurch sehr vermehrt werden, daß man so lange festes Kochsalz in die Lösung einträgt, bis sie damit gesättigt ist. Krystallisiert man das abfiltrierte Salz mehrmals aus absolutem Alkohol um, so gewinnt man es in kleinen, farblosen, länglichen Tafeln. Bei langsamem Erhitzen schmilzt das Chlorid bei 132°.

Ber. für $C_{14}H_{12}OClJ$. J + Cl 45,28. Gef. J + Cl 45,46.

3. Platindoppelsalz, $[CH_3.C_6H_4(J.Cl)C_6H_4.CHO]_2, PtCl_4$.

Wird die Basenlösung mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versezt, so fällt eine orangegelbe, amorphe Substanz aus, die in kaltem Wasser unlöslich ist. Da sich dies Platindoppelsalz mit heißem Wasser zersetzt, konnte es nicht umkrystallisiert werden. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 173°.

$C_{28}H_{24}O_2Cl_6J_2Pt$. Ber. Pt 18,49. Gef. Pt 18,79.

4. p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumbromid, $CH_3.C_6H_4(J.Br)C_6H_4.CHO$, fällt als weißer Niederschlag aus, wenn man die Basenlösung mit Bromkalium versetzt. Es ist sowohl in heißem Wasser, als auch in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisiert aus letzterem in kleinen, durchsichtigen Nadeln. Bei langsamem Erhitzen schmilzt es bei 154°—155°.

$C_{14}H_{12}OBrJ$. Ber. J + Br 51,33. Gef. J + Br 51,24.

5. p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumjodid, $CH_3.C_6H_4(J.J)C_6H_4.CHO$.

Versetzt man die Lösung der Base mit Jodkaliumlösung, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich in heißem Wasser unter geringer Zersetzung auflöst. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten schwach hellgelb gefärbte Krystalle ab, die unter dem Mikroskop als kleine, aneinander-

gelagerte, durchsichtige Pyramiden erscheinen. Der Schmelzpunkt des Jodids ist nicht konstant; er wechselt je nachdem man langsamer oder schneller erhitzt. Bei langsamem Erhitzen lag der Schmelzpunkt bei 150°—151°. In Äther ist das Jodid unlöslich und in Alkohol ist es schwerer löslich als in Wasser. Um ein halbes Gramm des Salzes aufzulösen, hat man gegen 150 ccm Alkohol anzuwenden.

$C_{14}H_{12}OJ_2$. Ber. J 56,40. Gef. J 56,52.

6. p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumperjodid,
$CH_3.C_6H_4(J.J_3)C_6H_4.CHO$.

Übergießt man das schwerlösliche Jodiniumjodid in einem Kolben mit viel Alkohol, den man zum Sieden erhitzt, so lösen sich nur geringe Mengen davon auf. Unter Bildung des Perjodids erfolgt aber sofort vollständige Lösung, wenn man die berechnete Menge Jod in den Alkohol einträgt. Wenn der Alkohol nicht in genügender Menge vorhanden ist, so scheidet sich ein dunkles, schweres Öl auf dem Boden des Kolbens ab. Tritt dieser Fall ein, so hat man das Reaktionsgemisch zu erhitzen und so lange mit Alkohol zu versetzen, bis Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich dann lange Nadeln ab, die je nach ihrer Größe braun bis schwarz erscheinen. In Wasser ist das Perjodid fast unlöslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 95°.

$C_{14}H_{12}OJ_4$. Ber. J 72,1. Gef. J 72,34.

7. Das Acetat, $CH_3C_6H_4(J.O_2C_2H_3)C_6H_4.CHO$, entsteht, wenn man die Basenlösung durch Zusatz von Eisessig übersäuert. Da hierbei nur ein geringer Teil ausfällt, so ist es am besten, die Lösung des Salzes abdunsten zu lassen. In Wasser ist es leicht löslich und krystallisiert aus demselben in langen, farblosen Nadeln, die erst bei 265° schmelzen.

$C_{16}H_{15}O_3J$. Ber. J 33,21. Gef. J 33,07.

8. Das Bichromat fällt in Form eines gelben, flockigen Niederschlags aus, wenn man die Basenlösung mit einer Kaliumbichromatlösung versetzt. Dieses Salz ist sehr zersetzlich und geht schon nach kurzer Zeit in eine dunkle, harzige Masse über, die nicht analysiert werden kann. Es ist indessen nicht daran zu zweifeln, daß der flockige Niederschlag das Bichromat darstellt; es sprechen dafür die quantitativen Bestimmungen der Dichromate analoger Basen.

IV. p-Tolylbenzylidenphenylhydrazonjodiniumbromid, $CH_3.C_6H_4(J.Br)C_6H_4CH{:}N.NH.C_6H_5$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung lösten wir 0,5 g p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumbromid vollkommen in siedendem Wasser auf und versetzten die Lösung mit einer Auflösung von etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Phenylhydrazins, ohne die Lösungen weiter zu erhitzen. Es scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag ab, der abfiltriert und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen wird, bis keine Salzsäure mehr im Waschwasser nachzuweisen ist. In einem Exsiccator wurde das Hydrazon getrocknet; es zeigte dann eine hellgelbe Farbe und schmolz bei 134°. Aus Wasser kann die amorphe Verbindung nicht umkrystallisiert werden, weil sie sich beim Erhitzen mit Wasser zersetzt.

$C_{20}H_{18}BrJN_2$. Ber. N 5,7. Gef. N 5,68.

V. Di-p-tolyljodiniumbromid-p-benzylidenazin, $CH_3.C_6H_4(J.Br)C_6H_4.CH{:}N.N{:}CH.C_6H_4(J.Br)C_6H_4.CH_3$.

Bei der Darstellung dieser komplizierten Verbindung wird ein bestimmtes Gewicht von p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumbromid, das 2 Mol. entspricht, in wenig heißem Wasser gelöst und zu der Lösung die auf 1 Mol. berechnete Gewichtsmenge Hydrazinsulfat hinzugefügt. Nach kurzem Erhitzen des Gemenges hat sich die Reaktion vollzogen, und es scheidet sich ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag aus, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Um ihn zu reinigen, wird er so lange mit Wasser ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachgewiesen werden kann. Durch längeres Kochen mit Wasser wird die Verbindung zersetzt; ihr Schmelzpunkt liegt bei 185°.

$C_{28}H_{24}Br_2J_2N_2$. Ber. N 3,5. Gef. N 3,29.

VI. p-Tolyl-p-benzylidenjodiniumbromidsemicarbazon, $NH_2.CO.NH.N{:}CH.C_6H_4(J.Br)C_6H_4.CH_3$.

Dieses Kondensationsprodukt wird dadurch erhalten, daß man eine berechnete Menge p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumbromid (1 Mol.) in siedendem Alkohol löst und in die heiße konz. Lösung die berechnete Menge festen, salzsauren Semicarbazids (1 Mol.) einträgt. Nach kurzem Erhitzen der in Alkohol vereinigten Verbindungen hat sich die Kondensation vollständig

vollzogen und es scheidet sich beim Erkalten der größte Teil des entstandenen Semicarbazons in Krystallen ab. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in Form kurzer, farbloser Nadeln; ihr Schmelzpunkt liegt bei 216°.

$C_{15}H_{15}OBrJN_3$. Ber. N 9,15. Gef. N 8,99.

VII. p-Tolyl-p-benzylidenjodiniumbromidbenzidid, $NH_2.C_6H_4.C_6H_4N{:}CH.C_6H_4(J.Br)C_6H_4.CH_3$.

Bei den Kondensationsversuchen des p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumbromids mit Benzidin stellte sich heraus, daß nur 1 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Benzidin in Reaktion tritt. Trägt man nämlich in eine konzentrierte, siedende, alkoholische Lösung des Aldehyds so viel Benzidin ein, daß auf 2 Mol. des Aldehyds 1 Mol. des Benzidins kommt, so färbt sich der Alkohol dunkelbraun, und es fällt ein dunkler Niederschlag aus, der ein so heftiges Stoßen veranlaßt, daß das Erhitzen nicht fortgesetzt werden kann. Das abfiltrierte und getrocknete Benzidid stellt ein amorphes, gelbes Pulver dar, das in Wasser unlöslich, in Alkohol fast unlöslich ist; sein Schmelzpunkt liegt bei 155°. Durch nachfolgende Analyse wird bewiesen, daß dem Benzidid die obige Formel zukommt, denn wären 2 Mol. Aldehyd in Reaktion getreten, so würde die entstandene Verbindung nur 2,94 % N enthalten haben.

$C_{26}H_{22}BrJN_2$. Ber. N 4,94. Gef. N 5,11.

Schließlich sei noch erwähnt, daß es uns unmöglich war, mit Anilin eine Kondensation zu erzielen. Ein Oxim ließ sich zwar darstellen, es ist aber so zersetzlich, daß eine Isolierung desselben nicht möglich war.

VIII. 1. p-Dijodbenzoin, $JC_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4J$.

Durch Erhitzen von Benzaldehyd in alkoholischer Lösung mit Cyankalium entsteht Benzoin in fast quantitativer Ausbeute. Von Halogenderivaten des Benzaldehyds ist bisher nur m-Chlorbenzaldehyd von Klimont zu m-Dichlorbenzoin kondensiert worden. Wird eine Lösung von 5 g Jodbenzaldehyd in 20 g Alkohol mit 5 Tropfen einer konz. Cyankaliumlösung versetzt und das Gemisch eine Stunde lang auf einem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle von p-Dijodbenzoin ab; die Ausbeute ist aber sehr schlecht, 5 g p-Jodbenzaldehyd lieferten nur $^1/_2$ g des neuen

Stoffes. Nach einer ganzen Reihe von Versuchen wurde festgestellt, daß bei Verwendung von Methylalkohol statt des Äthylalkohols die Ausbeute bedeutend besser, wenn auch nicht befriedigend ausfällt: Aus je 5 g p-Jodbenzaldehyd wurden zwischen 2—2,5 g p-Dijodbenzoin erhalten.

Zur Darstellung des p-Dijodbenzoins verfuhren wir folgendermaßen: In einem Bechergläschen wurden 5 g p-Jodbenzaldehyd abgewogen und nur mit so viel Methylalkohol versetzt, daß sich in der Kälte nicht alles löste. Auf einem Wasserbade wurde der Inhalt des Glases vollständig bei einer Temperatur von 40°—50° gelöst, mit 4—5 Tropfen einer konz. Lösung von Cyankalium versetzt und mit einem Glasstäbchen tüchtig durchgerührt. Nach einiger Zeit scheidet sich auf dem Boden des Gefäßes ein Öl ab, das bei weiterem Rühren fest wird. Die Reaktion ist als beendet anzusehen, sobald die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei erstarrt ist. Von der Zeit der Zugabe des Cyankaliums bis zur Beendigung des Versuches vergehen etwa 5—10 Minuten. Ein weiteres Erwärmen verschlechtert die Ausbeute. Die Krystalle werden abfiltriert, mit Methylalkohol und Wasser ausgewaschen und mehrere Male fraktioniert aus Alkohol umkrystallisiert. Das reine Produkt stellt farblose Nadeln dar und schmilzt bei 122°. Das p-Dijodbenzoin ist in Wasser fast unlöslich, dennoch reduziert es Fehlingsche Lösung, wenn auch viel langsamer als das gewöhnliche Benzoin.

$C_{14}H_{10}O_2J_2$.	Ber.	J	54,7	Gef.	J 54,8.
	„	C	36,22	„	C 36,08.
	„	H	2,17	„	H 2,36.

2. p-Dijodbenzoinbenzoat, $JC_6H_4.CO.CH(O.CO.C_6H_5)(C_6H_4J)$.

Bei der Darstellung des Benzoats wurden 5 g Dijodbenzoin mit einem sehr großen Überschuß von Benzoylchlorid übergossen und so lange am Rückflußkühler auf einem Wasserbade erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hatte. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt mit 100 ccm Wasser versetzt, wobei sich ein Öl ausscheidet, das in 24 bis 30 Stunden in eine breiige Masse übergeht. Um die entstandenen Säuren zu binden, versetzt man das Reaktionsgemisch mit Sodalösung oder mit verdünnter Natronlauge, filtriert den

festen Rückstand ab und wäscht ihn vollständig mit Wasser aus. Aus Alkohol krystallisiert das Benzoat in langen, farblosen Nadeln, die ein großes Lichtbrechungsvermögen besitzen; sein Schmelzpunkt liegt bei 152°.

$C_{21}H_{14}O_3J_2$.	Ber.	C	44,38	Gef.	C 44,22.
	„	H	2,48	„	H 2,95.
	„	J	44,7	„	J 45,0.

IX. p-Dijodbenzil, $JC_6H_4.CO.CO.C_6H_4J$.

p-Dijodbenzil entsteht durch gelindes Erwärmen des p-Dijodbenzoins mit konz. Salpetersäure. In etwa 20 Minuten ist die Oxydation beendigt; erhitzt man länger, so spaltet sich das Molekül des entstandenen p-Dijodbenzils unter Sauerstoff-Wasseraufnahme und geht in p-Jodbenzoesäure über.

Das Oxydationsprodukt wird mit Wasser ausgefällt, abfiltriert, mit Sodalösung, Wasser und Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Da es in Wasser und allen niedriger siedenden Lösungsmitteln, die wir angewandt haben, unlöslich und selbst in siedendem Eisessig schwer löslich ist, haben wir es in siedendem Xylol gelöst und daraus umkrystallisiert; es scheidet sich das p-Dijodbenzil aus diesem Lösungsmittel in schönen, gelben Nadeln ab; sein Schmelzpunkt liegt bei 255°.

$C_{14}H_8O_2J_2$.	Ber.	C	36,38	Gef.	C 36,15.
	„	H	1,74	„	H 2,06.
	„	J	54,94	„	J 54,92.

Zum Schlusse sei noch mitgeteilt, daß wir die p-Dijodbenzoinverbindungen (VIII) und das p-Dijodbenzil (IX) zu dem Zwecke darstellten, um sie auf Verbindungen mit mehrwertigem Jod zu verarbeiten. — Löst man p-Dijodbenzoin in Chloroform auf und leitet Chlor in die Lösung, so fällt in der Tat ein gelbes Jodidchlorid aus. Unter fortwährender Chlorabgabe verliert es seine intensive Farbe binnen kurzer Zeit, und es hinterbleibt eine Substanz, die mit dem Ausgangsmaterial nicht identisch ist. Beim Chlorieren des p-Dijodbenzoinbenzoats wird ebenfals ein Jodidchlorid erhalten, aber auch dieses ist so unbeständig, daß es nicht weiter verarbeitet wurde. — Eine Anlagerung von Chlor an das p-Dijodbenzil halten wir für möglich, sobald ein brauchbares Lösungsmittel für dasselbe aufgefunden sein wird.

Freiburg i. B., im März 1912.

Mono- und Dibenzyl-α-phenäthylamin;

von

Knut Parck.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. J. M. Lovén habe ich die folgende Untersuchung über die Benzylierung von α-Phenäthylamin vorgenommen. Es ist mir dabei gelungen, die racemischen sowohl als die optisch-aktiven Formen der in der Amidogruppe benzylierten Basen darzustellen.

Die Reaktion zwischen α-Phenäthylamin und Benzylchlorid.

Molekulare Mengen von inaktivem α-Phenäthylamin und von Benzylchlorid werden in einem Erlenmeyerkolben gemischt und auf dem Wasserbad erwärmt. Das anfangs farblose Gemisch färbt sich allmählich gelbrot und wird immer dickflüssiger. Nach etwa einstündigem Erwärmen scheiden sich Krystalle ab. Die Krystallbildung schreitet während des Erwärmens fort, und nach 3—4 Stunden ist das ganze Gemisch in krystallinischen Zustand übergegangen. Das Erwärmen wird jetzt unterbrochen, und man läßt das Reaktionsgemisch einige Zeit lang kalt stehen.

Beim Behandeln mit warmem Wasser wird die Hauptmasse ziemlich leicht gelöst; etwas ungelöstes Öl wird abfiltriert. Aus der Wasserlösung krystallisiert beim Erkalten das gebildete Monobenzylphenäthylaminchlorhydrat in kurzen Prismen aus, welche aus Wasser umkrystallisiert werden.

0,2966 g gaben 0,7749 g CO_2 und 0,1943 g H_2O.
0,2679 g gaben 14,39 ccm N_2 bei 21° und 760 mm.
0,2356 g verbrauchten 9,78 ccm 0,0996 n-$AgNO_3$.

	C	H	N	Cl
Ber. für $C_{15}H_{18}NCl$:	72,69	7,33	5,66	14,32 %
Gef.:	71,26	7,33	5,92	14,66 „ .

Das in Wasser unlösliche Nebenprodukt wird leicht in Alkohol gelöst, woraus es in langen, feinen Nadeln krystallisiert. Gemäß den Analysen besteht es aus dem freien Dibenzylphenäthylamin.

0,1551 g gaben 0,4996 g CO_2 und 0,1064 g H_2O.
0,3287 g gaben 13,99 ccm N_2 bei 23° und 779 mm.

	C	H	N
Ber. für $C_{22}H_{23}N$:	87,71	7,64	4,65 %
Gef.:	87,85	7,67	4,90 „ .

Der Verlauf der Reaktion zwischen Phenäthylamin und Benzylchlorid kann also in folgender Weise formuliert werden:

I. $C_6H_5.CH(NH_2).CH_3 + C_6H_5.CH_2Cl =$
$(C_6H_5.CH(NH.CH_2.C_6H_5).CH_3, HCl.$

II. $C_6H_5.CH(NH_2).CH_3 + 2C_6H_5.CH_2Cl =$
$C_6H_5.CH[N(CH_2.C_6H_5)_2]CH_3 + 2HCl.$

Der gemäß der letzten Reaktion gebildete Chlorwasserstoff dient zur Salzbildung mit unverbrauchtem Phenäthylamin, welches so der Reaktion entzogen wird. Die Reaktionen verlaufen so, daß ca. 65 % des Phenäthylamins sich mit dem Benzylchlorid unter Bildung von Monobenzylphenäthylaminchlorhydrat und 5—6 % unter Bildung von Dibenzylphenäthylamin umsetzen.

Monobenzylphenäthylamin.

A. Racemische Form.

Aus dem Chlorhydrat wird Monobenzylphenäthylamin mit Natriumhydroxyd frei gemacht, wobei es als Öl abgeschieden wird; man extrahiert zweimal mit Äther. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird die Base im Vakuum rektifiziert, wobei sie bei 171° (15 mm) übergeht.

Das reine Amin ist eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch an Phenäthylamin erinnert. Sein spez. Gewicht ist $d^{20} = 1{,}009$. Sie nimmt nur äußerst langsam Kohlensäure aus der Luft auf und ist in Wasser praktisch unlöslich, in Alkohol und Äther dagegen leicht löslich.

Salze.

Das Chlorhydrat[1]) ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Smp. 184°.

Das Nitrat wird bei Mischung der Base mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Es krystallisiert in seidenglänzenden Nadeln vom Smp. 124°. Ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

0,1478 g gaben 13,27 ccm N_2 bei 15° und 765 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{17}N, HNO_3$:	Gef.:
N	10,22	10,35 %.

Das saure Sulfat, welches bei Mischung der Base mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erhalten wird, ist in Wasser leicht löslich. Smp. 166°. Derbe Krystallmasse.

0,6652 g gaben, mit $BaCl_2$ gefällt, 0,4995 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{17}N, H_2SO_4$:	Gef.:
S	10,87	10,31 %.

Das saure Oxalat erhält man als starken Niederschlag, wenn man zu einer ziemlich konz. Oxalsäurelösung die berechnete Menge Base unter Umrühren zusetzt. Es ist in Wasser und absolutem Alkohol äußerst schwer löslich. Es

[1]) Siehe S. 284.

wird am besten aus ca. 50prozent. Alkohol umkrystallisiert, woraus es in kleinen Tafeln vom Smp. 193° erhalten wird.

0,2752 g gaben 11,63 ccm N_2 bei 18° und 755 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{17}N, H_2C_2O_4$:	Gef.:
N	4,65	4,83 %.

Das Acetat und das saure traubensaure Salz sind sehr leicht löslich und krystallisieren nicht gut.

B. Optisch-aktive Formen.

Die linksdrehende Komponente des Benzylphenäthylamins erhält man leicht mittels des sauren *d*-weinsauren Salzes.

Gewöhnliche *d*-Weinsäure wird in der 8fachen Menge Wasser gelöst, und die zur Bildung des sauren Salzes nötige Menge Base unter Umrühren zugesetzt. Die Krystallbildung tritt gewöhnlich unmittelbar ein. Man läßt einige Zeit kalt stehen, wonach die Krystallmasse abgenutscht und dreimal aus warmem Wasser umkrystallisiert wird. Lange Prismen, die an der Luft ihr Krystallwasser teilweise verlieren. Smp. 72°.

0,3291 g verbrauchten zur Neutralisation 7,54 ccm 0,1046 n-$Ba(OH)_2$. (Indikator: p-Nitrophenol).

0,2149 g gaben 0,4307 g CO_2 und 0,1432 g H_2O.
0,3129 g gaben 0,6260 g CO_2 und 0,1979 g H_2O.
0,3862 g gaben 11,75 ccm N_2 bei 21° und 759 mm.

	Äqu.-Gew.	C	H	N
Gef.:	417,3	54,66, 54,56	7,45, 7,07	3,35%
Ber. für $C_{19}H_{23}O_6N + 3H_2O$:	415,0	54,90	7,04	3,37 „.

Aus diesem weinsauren Salz wird die Linksbase mit Natriumhydroxyd freigemacht, mit Äther extrahiert und nach dessen Abdestillieren im Vakuum rektifiziert, wobei sie denselben Siedepunkt wie das inaktive Amin (171° bei 15 mm) zeigt. Sie dreht die Polarisationsebene im 2,5 ccm-Rohr − 10° 1′ bei 20°, was einer spez. Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -39{,}7°$ entspricht. — Die Ausbeute an reiner Base beträgt etwa 30% von der angewandten Racemform.

Wird die Mutterlauge vom *d*-weinsauren *l*-Monobenzylphenäthylamin bis zur Hälfte konzentriert, so erhält man Krystalle von ganz anderem Habitus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde eine Base freigemacht, die im 2,5 cm-Rohr eine Drehung von + 3° zeigte. Das saure *d*-weinsaure Salz wurde dann noch einmal dargestellt und nach systematischer, fraktionierter Krystallisation wurde eine Base erhalten, die eine Drehung in demselben Rohr von + 6° zeigte. Es ist also nicht unmöglich, daß man durch hinreichend häufiges systematisches Umkrystallisieren ein Salz erhalten kann, welches die reine Rechtsbase liefert; aber da diese Arbeit zu mühsam und kostspielig ist, um als Darstellungsmethode der

rechten Komponente dienen zu können, wurden diese Versuche nicht fortgesetzt. Versuche mit Äpfelsäure wurden auch gemacht, aber hierbei konnte ein krystallinisches Salz überhaupt nicht erhalten werden.

Die geeigneteste Methode, die optisch-aktiven Formen zu erhalten, ist ohne Zweifel die von Prof. Lovén angegebene. Man zerlegt erst racemisches Phenäthylamin in die Komponenten[1]) und verwendet dann diese als Ausgangsmaterial bei der Reaktion mit Benzylchlorid. Man verfährt hier in gleicher Weise, wie bei der Darstellung der inaktiven Base. Bei Anwendung des *d*-Phenäthylamins, das im 2,5 cm-Rohr eine Drehung von $\alpha_D^{20} = +9^0\ 30'$ zeigte, erhielt ich eine *d*-Monobenzylphenäthylamin, welches in demselben Rohr $+10^0\ 2'$ drehte: $[\alpha]_D^{20} = +39{,}9^0$, d. h. die Drehung ist eben so groß, wie die der Linksbase, die aus dem weinsauren Salz hergestellt wurde. Als Nebenprodukt werden dann auch die aktiven Komponenten des Dibenzylphenäthylamins erhalten.

Die Salze der aktiven Formen sind denjenigen der inaktiven Base ähnlich. Das Chlorhydrat schmilzt bei 177°, das Nitrat bei 113°. Das saure *d*-weinsaure *d*-Monobenzylphenäthylamin krystallisiert in dreiseitigen Tafeln vom Smp. 62°, enthält 2 Mol. Krystallwasser und verwittert nicht beim Liegen an der Luft.

0,2012 g verbrauchten zur Neutralisation 4,85 ccm 0,1046 n-$Ba(OH)_2$. (Indikator: p-Nitrophenol).

0,2930 g gaben 0,6164 g CO_2 und 0,1708 g H_2O.
0,2252 g gaben 0,4750 g CO_2 und 0,1380 g H_2O.
0,5131 g gaben 16,74 ccm N_2 bei 20° und 724 mm.
0,3119 g gaben 9,97 ccm N_2 bei 21° und 741 mm.

	Äqu.-Gew.	C	H	N
Gef.:	396,6	57,37, 57,52	6,52 6,85	3,54, 3,53
Ber. für $C_{18}H_{22}O_6N + 2H_2O$:	397,2	57,39	6,85	3,53

Dibenzyl-α-phenäthylamin.

Diese Verbindung wird bei der Reaktion zwischen einem Mol. Phenäthylamin und einem Mol. Benzylchlorid als Nebenprodukt erhalten. Ich habe Versuche gemacht, sie als Hauptprodukt zu erhalten, indem ich 2 Mol. Benzylchlorid auf ein Mol. Phenäthylamin einwirken ließ und den durch die Reaktion entstandenen Chlorwasserstoff mit Kaliumhydroxyd neutralisierte, aber die Reaktionen verliefen mit schlechter Ausbeute.

Dibenzyl-α-Phenäthylamin ist ein fester, in langen, feinen Nadeln krystallisierender Stoff, welcher sich nicht an

[1]) Lovén, dies. Journ. [2] 72, 307 (1905).

der Luft verändert. Das inaktive Amin schmilzt bei 58°, die aktive Form bei 74°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther und scheint eine schwache Base zu sein.

Das Chlorhydrat ist das einzige Salz, dessen Herstellung mir gelungen ist. Es wird dadurch erhalten, daß man das Amin in Alkohol löst und einen Überschuß von verdünntem Chlorwasserstoff zusetzt. Aus dieser Lösung krystallisiert das Salz in kleinen Tafeln, die bei Umkrystallisation aus absolutem Alkohol gut ausgebildet werden. Das inaktive Salz schmilzt bei 196°, das aktive bei 197°.

Analysen des inaktiven Salzes: 0,2590 g gaben 0,1107 g AgCl (Klason).

	Ber. für $C_{22}H_{23}N$, HCl:	Gef.:
Cl	10,50	10,56 %.

Die aktiven Dibenzyl-α-phenäthylamine sind in bezug auf ihr Drehungsvermögen untersucht worden. Zum Vergleich teile ich auch einige Werte der Drehung des Monobenzylphenäthylamins und des Phenäthylamins in sehr verdünnten Lösungen mit. Das Lösungsmittel ist überall absoluter Alkohol. Sämtliche Bestimmungen sind bei 20° gemacht; die Länge des Rohres ist 2,2 dm.

c = g auf 25 ccm Lösung, α = die abgelesene Drehung, $[\alpha]$ = die spez. Drehung.

		c	α	$[\alpha]$
Phenäthylamin:	Rechtsbase	0,5211	+ 1° 25′	+ 31,0°
	Linksbase	0,8125	− 2° 25′	− 31,5°
Monobenzylphenäthylamin:	Rechtsbase	1,0716	+ 5° 18′	+ 56,2°
	Linksbase	0,7759	− 3° 50′	− 56,1°
Dibenzylphenäthylamin:	Rechtsbase	0,3340	+ 2° 55′	+ 99,3°
	Linksbase	0,4397	− 3° 47′	− 97,7°

In Alkohollösungen, in denen das Lösungsmittel in großem Überschuß im Vergleich zu dem gelösten Amin vorhanden ist, ist somit die Drehung der benzylierten Phenäthylamine größer, als die des Phenäthylamins, und zwar ist sie größer für das Dibenzyl- als für das Monobenzylderivat.

Ich beabsichtige, diese Untersuchung fortzusetzen und sie auch auf andere Derivate des Phenäthylamins auszudehnen.

Lund, Universitätslaboratorium, April 1912.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

XIII. Zur Kenntnis des α-Methylanthracens und einiger Anthracenderivate;

von

Otto Fischer und **Hugo Ziegler.**

Diese Arbeit bildet eine Fortsetzung der in diesem Journal Bd. 83, 201 (1911) von O. Fischer und A. Sapper gebrachten Untersuchung über das bisher noch so wenig bekannte α-Methylanthracen. Da diese Substanz sich besonders in Benzollösung äußerst leicht durch direktes Sonnenlicht polymerisiert — viel rascher als Anthracen und β-Methylanthracen, für die ja die Polymerisation im Sonnenlicht längst bekannt ist[1]) — so war dies die Veranlassung, auch einige andere Anthracenderivate auf ihr Verhalten im Sonnenlicht zu studieren. Dabei stellte sich heraus, wie ja auch zu erwarten, daß nur solche Anthracenderivate, die noch die intakte Mesobindung

enthalten, des Übergangs in Paraderivate fähig sind, während eine solche Polymerisation weder bei Dihydroanthracen, Dihydromethylanthracen, meso-Dibromanthracen noch auch bei Anthrachinon beobachtet wurde. Dagegen trat die Reaktion durch Sonnenlicht außer bei α-Methylanthracen auch bei 1,4-Chlormethylanthracen, ferner bei α-Chloranthracen, Mesobromanthracen und α-Chlormesobromanthracen prompt ein.

Experimentelles.

Dihydro-α-methylanthracen.

2 g α-Methylanthracen wurden in der gerade hinreichenden Menge Amylalkohol gelöst und unter Erhitzen auf dem Wasser-

[1]) Fritsche, Z. Chem. 1867, S. 290; Graebe u. Liebermann, Ann. Chem. Spl. 7, 264; Orndorff u. Meyraw, Amer. Chem. 22, 152.

bad am Rückflußkühler mit Natriummetall behandelt, bis das Metall sich nicht mehr löste. Nun gab man zum Reaktionsgemisch vorsichtig etwas Wasser und entfernte den Amylalkohol durch Wasserdampf.

Man nahm mit Äther auf, der beim Abdestillieren eine grünlich-gelbe ölige Masse hinterließ, die in einer Kältemischung teilweise zu warzigen Krystallen erstarrte. Da die Substanz infolge ihrer enorm leichten Löslichkeit in den meisten Solventien, außer Wasser, und ihres niederen Schmelzpunktes nur schwer auf diesem Wege zu reinigen war, so wurde sie fraktioniert.

Bei 314°—315° (740 mm) destillierte eine wasserhelle Flüssigkeit über, die nach gutem Kühlen zu farblosen, durchsichtigen Nadeln vom Smp. 30° erstarrte.

0,1729 g gaben 0,5885 g CO_2 und 0,1126 g H_2O.

Ber. für $C_{15}H_{14}$:	C	92,78	H	7,22 %
Gef.:	C	92,83	H	7,28 „ .

1,4-Chlormethylanthracen. Diese schon früher dargestellte Substanz[1]) wurde nunmehr etwas eingehender studiert. Zunächst wurde festgestellt, daß diese Substanz ein in schön ausgebildeten dunkelroten Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Smp. 118° bildet, wenn man gleiche Moleküle 1,4-Chlormethylanthracen und Pikrinsäure in konzentrierter Benzollösung zusammenbringt. An feuchter Luft wird die Substanz rasch gelb und zerfällt durch Wasser nach und nach vollständig in ihre Komponenten.

Dihydro-1,4-chlormethylanthracen. In die kochende Eisessiglösung von 1,4-Chlormethylanthracen wurde etwa zwei Stunden lang ein mäßig rascher Strom von Jodwasserstoffgas eingeleitet. Nach dem Erkalten schieden sich auf Zusatz von Wasser farblose Flocken ab, die aus wenig Eisessig oder aus Methylalkohol in zentimeterlangen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 47°—48° erhalten wurden. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform und Äther, schwerer in Ligroin und Petroläther. Die Lösungen fluorescieren blau. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Sub-

[1]) O. Fischer u. A. Sapper, dies. Journ. [2] 83, 205 (1911).

stanz mit rötlichgelber Farbe aufgenommen, die durch Erwärmen der Lösung olivgrün wird.

0,1636 g gaben 0,4726 g CO_2 und 0,0855 g H_2O.

Ber. für $C_{15}H_{11}Cl$:	C	78,77	H	5,7 %
Gef.:	C	78,80	H	5,85 „ .

1,4-Chlormethylanthranol. Man leitete in die kochende Eisessiglösung von 1,4-Chlormethylanthrachinon bis zur Sättigung Jodwasserstoffgas ein, worauf schon beim Erkalten ein großer Teil des Reaktionsproduktes in gelben Nadeln ausfiel, während die Mutterlauge auf Zusatz von Wasser den Rest ergab. Da die Rohsubstanz in kleinen Mengen ein in kaltem Alkali mit gelber Farbe lösliches Nebenprodukt enthielt, so wurde zunächst mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und dann der Rückstand aus Eisessig krystallisiert, wobei zolllange, hellgelbe Nadeln vom Smp. 145°—146° gewonnnen wurden. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Toluol und Chloroform, während sie sich selbst in kochendem Alkohol, Holzgeist, Ligroin nur schwer löst. Auch in Eisessig ist sie schwer löslich und wird von konz. Schwefelsäure orangerot aufgenommen; diese Färbung geht beim Erhitzen über Hellgelb in Olivgrün über.

0,1592 g gaben 0,4341 g CO_2 und 0,0676 g H_2O.

Ber. für $C_{15}H_{11}OCl$:	C	74,2	H	4,5 %
Gef.:	C	74,37	H	4,75 „ .

Die Substanz löst sich in heißer verdünnter Kalilauge besonders auf Zusatz von etwas Alkohol leicht auf, geht aber in dieser Lösung durch Sauerstoffabsorption nach und nach wieder in 1,4-Chlormethylanthrachinon über.

1,4-Chlormethylbibromanthracen. Genau so wie Anthracen addiert auch 1,4-Chlormethylanthracen an die Mesobindung 2 Atome Brom. Man löste 1,4-Chlormethylanthracen in der gerade hinreichenden Menge Schwefelkohlenstoff und ließ bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. Brom, in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzutropfen. Es schied sich sofort ein körniger gelbweißer Niederschlag ab, wobei nach und nach alles Brom verschwand, ohne daß irgend eine erhebliche Menge Bromwasserstoff entstand. Nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs, worin noch ein wenig Substanz gelöst war, krystallisierte man aus warmem Toluol und erhielt

schwach grünlich gefärbte Prismen, die sich bei ca. 139° unter Bromabspaltung zersetzen. Die Substanz löst sich ziemlich leicht in Eisessig, Benzol und Toluol, sehr schwer in Alkohol und in Holzgeist. Beim Umkrystallisieren aus Toluol darf man nicht zu stark erhitzen oder gar kochen, da sich sonst bereits Brom abspaltet.

0,1737 g gaben 0,2960 g CO_2 und 0,045 g H_2O.

Ber. für $C_{15}H_{11}ClBr_2$:	C	46,57	H	2,85 %
Gef.:	C	46,47	H	2,90 „ .

Mononitro-1,4-oxymethylanthrachinon.

Das nach O. Fischer und A. Sapper (s. a. a. O.) gewonnene 1,4-Methoxymethylanthrachinon wurde mit der 7- bis 8fachen Menge Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) übergossen und darauf gelinde so lange erhitzt, bis vollkommene Lösung eingetreten war. Hierauf ließ man langsam erkalten, wobei sich ein hellgelber Krystallbrei abschied, den man mit Wasser versetzte und gut auswusch. Aus Eisessig erhielt man die Substanz in orangefarbenen glänzenden Prismen vom Smp. 182°. In Alkalien löst sich der Körper beim Erhitzen vollständig mit rotvioletter Farbe, ein Beweis, daß bei der Einwirkung der Salpetersäure die Methylgruppe des Methoxyäthers abgespalten wurde. Aus der heißen alkalischen Lösung schied sich nach dem Erkalten das Alkalisalz als flockiger, violetter Niederschlag ab. In konz. Schwefelsäure löst sich das Mononitro-1,4-oxymethylanthrachinon orangegelb.

0,150 g gaben 0,3499 g CO_2 und 0,0441 g H_2O.
0,1529 g gaben 6,9 ccm N bei 15° und 743 mm.

Ber. für $C_{15}H_9NO_5$:	C	63,60	H	3,18	N 4,95 %
Gef.:	C	63,62	H	3,29	N 5,17 „ .

Mononitro-α-methylanthrachinon. 1 g α-Methylanthrachinon wurde in 6 ccm Salpetersäure (1,48 spez. Gew.) allmählich eingetragen und die dabei erhaltene rotbraune Lösung 12 Stunden lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit war das Reaktionsgemisch zu einem hellgelben Krystallbrei erstarrt, den man mit Wasser auswusch, wobei aus dem Filtrat sich noch etwas Substanz abschied. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und in Holzgeist, leichter in Eisessig, unlöslich in Alkalien, dagegen leicht löslich mit gelber

Farbe in konz. Schwefelsäure. Aus Eisessig gewann man die Substanz in hellgelben glänzenden Nadeln vom Smp. 252°.

0,1530 g gaben 0,3774 g CO_2 und 0,0456 g H_2O.
0,1624 g gaben 7,6 ccm N bei 18° und 738 mm.

Ber. für $C_{15}H_9NO_4$:	C 67,42	H 3,37	N 5,25 %
Gef.:	C 67,27	H 3,33	N 5,26 „ .

Mononitro-1-anthrachinoncarbonsäure. 1 Teil Mononitro-α-methylanthrachinon wurde mit einem Gemisch von 8 Teilen Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) und 4 Teilen Wasser 3 Stunden lang unter Druck auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten waren gelbe Krystalle abgeschieden, die sich in verdünnter Kalilauge, sowie auch in Ammoniak mit roter Farbe auflösten und aus dieser Lösung mittels Mineralsäuren in gelben Flocken wieder ausfielen. Diese gelben Flocken nahm man mit heißem Eisessig auf, kochte mit etwas Tierkohle und gewann so schöne sternförmig gruppierte bräunlichgelbe Nadelbüschel, die beim Erhitzen sich bei ca. 270° vollständig zersetzten. Die Mononitro-1-anthrachinoncarbonsäure ist in kalter konz. Schwefelsäure fast unlöslich, in heißer dagegen beträchtlich mit gelber Farbe löslich.

0,1523 g gaben 0,3399 g CO_2 und 0,0349 g H_2O.

Ber. für $C_{15}H_7NO_6$:	C 60,6	H 2,36 %	
Gef.:	C 60,87	H 2,56 „ .	

α-Chloranthracen. Diese Substanz, sowie einige ihrer Derivate wurden dargestellt, um ihr Verhalten dem Sonnenlicht gegenüber zu studieren. Da das 1-Chloranthrachinon (α-Chloranthrachinon) nunmehr leicht erhältlich ist, so läßt sich das α-Chloranthracen sehr zweckmäßig aus diesem Produkt erhalten.

1 Teil 1-Chloranthrachinon wurde mit 25 Teilen Zinkstaub fein verrieben und in einem geräumigen Gefäß mit überschüssigem konzentriertem Ammoniakwasser zum Kochen erhitzt, wobei sich das Reaktionsgemisch zunächst blutrot färbt, jedoch bald entfärbt wird (nach etwa $^1/_2$ stündigem Kochen). Nach dem Erkalten filtriert man den Zinkstaub, der das α-Chloranthracen enthält, ab, trocknet und extrahiert ihn mit kochendem Äther. Der ätherische Rückstand war krystallinisch und ließ sich aus Eisessig in schönen weißen Blättchen vom Smp. 79° erhalten. Die Substanz ist in Alkohol,

Holzgeist und Äther leicht löslich, schwerer in Petroläther und ziemlich schwer in kaltem Eisessig. Da die Substanz im Licht leicht polymerisiert wird, so ist sie besonders während des Umkrystallisierens vor direktem Licht zu schützen.

0,1497 g gaben 0,4341 g CO_2 und 0,0590 g H_2O.

Ber. für $C_{14}H_9Cl$: C 79,06 H 4,23 %
Gef.: C 79,1 H 4,41 „ .

α-Chloranthracen gibt in sehr konzentrierter Benzollösung mit 1 Mol. Pikrinsäure ein in schönen roten Nadeln sich abscheidendes Pikrat, das bei 101°—102° schmilzt und an feuchter Luft bald in die Komponenten zerfällt.

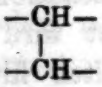
α-Chloranthracen gibt in Schwefelkohlenstofflösung mit 1 Mol. Brom behandelt ein selbst bei guter Eiskühlung sehr unbeständiges Additionsprodukt, das bald unter Bromwasserstoffentwicklung in Mesobrom-α-chloranthracen zerfällt. Dieses scheidet sich aus der konz. Schwefelkohlenstofflösung als hellgelber krystallinischer Niederschlag ab. Aus Eisessig erhielt man lange feine schwefelgelbe Nadeln vom Smp. 143°—144°.

0,1622 g gaben 0,1839 g AgCl + AgBr.

Ber. für α-Chlormesomonobromanthracen $C_{14}H_8BrCl$:
Cl + Br 39,6 Gef.: Cl + Br 39,5 %.

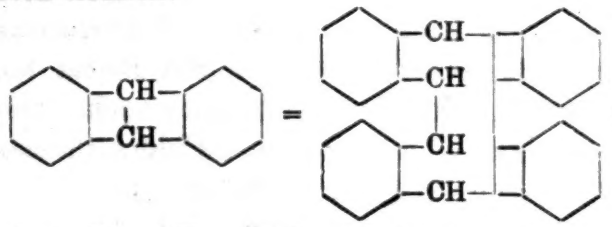
Einwirkung von Sonnenlicht auf verschiedene Anthracenabkömmlinge.

Wie in der Einleitung bemerkt, geht α-Methylanthracen in geeigneten Lösungsmitteln, wie Benzol, Xylol, Eisessig, sehr leicht durch Polymerisation in Di-α-methylanthracen über (Para-α-Methylanthracen). Dasselbe ist der Fall beim α-Chloranthracen, Mesomonobromanthracen, α-Chlormesobromanthracen und 1,4-Chlormethylanthracen. Bei dem entsprechenden Dihydroanthracen konnte diese Polymerisation nicht beobachtet werden, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß die Ursache der Polymerisierung in der Mesobindung



zu suchen ist, wobei es nichts ausmacht, wie der Fall des Mesomonobromanthracens zeigt, ob der Wasserstoff durch Halogen substituiert ist. Die Lichtenergie löst die Bindung zwischen den beiden Meso-CH-Gruppen, die dann durch die

gewonnenen Valenzeinheiten mit einem zweiten Molekül zusammentreten können:



Da keines dieser Paraderivate mit Pikrinsäure verbunden werden konnte, ebensowenig wie die Dihydroanthracene, so ist klar, daß die Mesobindung auch die Trägerin der basischen Eigenschaften des Anthracens, sowie dessen Halochromie (rote Pikrate) ist.

Para-α-methylanthracen (Di-α-methylanthracen).

Man setzte die kaltgesättigte Benzollösung von α-Methylanthracen dem direkten Sonnenlicht aus; dabei schieden sich oft schon nach $^1/_2$ Stunde farblose glänzende Tafeln aus, die sich nach 2—3tägiger Belichtung nicht mehr vermehrten. Diese enthalten Krystallbenzol und verwittern daher rasch an der Luft. Der Schmelzpunkt ist stark gestiegen und wurde bei ca. 246° beobachtet. Durch kalte konz. Schwefelsäure wird die Substanz nur wenig mit ganz schwach gelblicher Farbe aufgenommen, beim Erhitzen wird die Lösung über Dunkelgelb fast schwarzgrün und durch Abkühlen gelbgrün mit blauer Fluorescenz. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Alkohol, Holzgeist, Benzol, Toluol und Xylol mit blauer Fluorescenz. Zum Umkrystallisieren ist außer siedendem Benzol auch Eisessig geeignet. Durch Destillation geht die Substanz wieder in das gewöhnliche α-Methylanthracen vom Smp. 85°—86° über.

0,1558 g gaben 0,5338 g CO_2 und 0,0896 g H_2O.

Ber. für $C_{15}H_{12}$:	C	93,75	H	6,25 %
Gef.:	C	93,44	H	6,43 „ .

Para-α-Chloranthracen. Die Lösung von α-Chloranthracen in wenig kaltem Benzol wurde mehrere Tage lang der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt. Allmählich schieden sich weiße, schön ausgebildete Krystalle von rhombischem Habitus ab, die erst bei 235° schmelzen. Die Substanz krystallisiert ohne Benzol und hält sich daher an der

Luft ohne Verwitterung; sie ist in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Benzol und Toluol sehr schwer löslich, leichter in Nitrobenzol; beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure löst sie sich mit schmutzig-violetter Farbe. Ein Pikrat konnte nicht erhalten werden. Bei der Destillation geht die Substanz wieder in das bei 79° schmelzende α-Chloranthracen über.

0,1384 g gaben 0,4021 g CO_2 und 0,0537 g H_2O.

Ber. für $C_{15}H_9Cl$:	C 79,06	H 4,23	%
Gef.:	C 79,2	H 4,3	„ .

Para-1,4-Chlormethylanthracen. Dieses wird ebenso dargestellt wie die vorhergehende Verbindung. Allmählich schieden sich aus der belichteten Benzollösung schöne weiße derbe Krystalle ab, die den Smp. 231° zeigten. Die Krystalle verwittern beim Trocknen schnell unter Benzolverlust. Nach einstündigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nahm die Substanz an Gewicht nicht weiter ab. Erhitzt man die Substanz vorsichtig, so bildet sich ein Sublimat des 1,4-Chlormethylanthracens vom Smp. 112°. Auch diese Para-Substanz ist in den meisten Solventien schwer löslich.

0,1480 g gaben 0,4301 g CO_2 und 0,0679 g H_2O.

Ber. für $C_{15}H_{11}Cl$:	C 79,47	H 4,85	%
Gef.:	C 79,44	H 5,13	„ .

Paramesobromanthracen. Das Mesobromanthracen wurde nach dem Verfahren von Perkin und, wie dieser fand, in langen gelben Nadeln vom Smp. 100° gewonnen. Als man dieses Produkt, in wenig Benzol gelöst, dem direkten Sonnenlicht 2—3 Tage lang aussetzte, schieden sich sehr schwer lösliche, grünlich-gelbe Krystalle, die zu Nadelbüscheln vereinigt waren, ab. Die Para-Substanz zeigt auch in diesem Fall eine viel geringere Löslichkeit als die nicht belichtete und den sehr hohen Smp. 274°.

0,1710 g gaben 0,4111 g CO_2 und 0,0534 g H_2O.

Ber. für $C_{14}H_9Br$:	C 65,4	H 3,50	%
Gef.:	C 65,5	H 3,50	„ .

Para-α-chlormesobromanthracen.

Als man α-Chlormesobromanthracen vom Smp. 144° in wenig Benzol gelöst 3—4 Tage lang dem Sonnenlicht aussetzte, hatten sich nur wenig weiße Krystalle abgeschieden. Man filtrierte sie ab, destillierte die Benzolmutterlauge auf

die Hälfte ab und setzte etwas absoluten Alkohol zu, worauf die schwer lösliche Paraverbindung sich in krystallinischen Flocken abschied. Der Körper ist in siedendem Benzol leichter löslich, als die vorgehend beschriebenen Paraverbindungen, und scheidet sich daraus in kurzen weißen Prismen ab. In Alkohol und in Holzgeist ist er schwer löslich. Sein Schmelzpunkt wurde bei 220° beobachtet.

0,1676 g gaben 0,3556 g CO_2 und 0,0427 g H_2O.

Ber. für $C_{14}H_8ClBr$:	C 57,66	H 2,74 %
Gef.:	C 57,8	H 2,85 „ .

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

XIV. Über Oxoniumsalze einiger Oxyantrachinonäther;

von

Otto Fischer und **Hugo Ziegler.**

Gelegentlich der Untersuchungen über die Chrysophansäure und Frangulaemodin teilten O. Fischer und H. Gross[1]) mit, daß besonders die Methyläther dieser Substanzen befähigt sind, mit Bromwasserstoff und Überchlorsäure schön gefärbte Oxoniumsalze zu geben. Es wurden damals, außer den genannten β-Methylanthracenabkömmlingen, noch eine ganze Reihe von Oxyanthrachinonäthern in dieser Beziehung untersucht (s. a. a. O.).

Wir haben nunmehr noch einige Polyoxyanthrachinonäther auf ihr Verhalten zu Bromwasserstoff untersucht, insbesondere die Methyläther des Oxychrysazins (1,2,8-Trioxyanthrachinon), des Oxyanthrarufins (1,2,5-Trioxyanthrachinon), des Anthrachrysons (1,3,5,7-Tetraoxyanthrachinon) und des 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinons. Was die Darstellung der Methyläther dieser Oxyanthrachinone anbetrifft, so wurde im allgemeinen das von O. Fischer und Gross[2]) bei der Methylierung der Chrysophansäure und des Emodins angewandte Verfahren benutzt, jedoch ist die Methylierung je nach dem Ausgangsmaterial

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 377 (1911). [2]) Das. 84, 372 (1911).

etwas zu variieren. Namentlich muß man auf die Darstellung der Kalisalze große Sorfalt verwenden. Es genügt häufig nicht, daß man die Polyoxyanthrachinone in Kalilauge löst und dann zur Trockne abdampft. Manche dieser Kalisalze sind nämlich so schwer löslich und scheiden sich so voluminös ab, daß sie beträchtliche Mengen der freien Oxyanthrachinone mitreißen und dadurch nur unvollständig sich mit Dimethylsulfat umsetzen. Wir werden daher zunächst die Darstellung der Methyläther etwas ausführlicher beschreiben.

Trimethoxyanthrarufin. 5 g Oxyanthrarufin wurden in feingepulvertem Zustande in eine kochende wäßrig-alkoholische Lösung von 4—5 g Ätzkali nach und nach eingetragen. Man dampfte dann in einer Porzellanschale zur Trockne, pulverte den dunkelblauen Rückstand und erhitzte ihn mit überschüssigem Dimethylsulfat im Ölbade zunächst auf 110°, wobei die Reaktion unter Umschlag der Farbe in Rotgelb und dickerwerden der Masse eintrat. Unter lebhaftem Umrühren wurde dann noch eine halbe Stunde lang auf 140° erhitzt und die zerkleinerte Masse mit verdünnter Natronlauge mehrere Male ausgekocht, bis nichts mehr gefärbt in Lösung ging. Das alkalilösliche Gemisch von unverändertem Ausgangsprodukt nebst Mono- und Dimethyläther wurde abermals in das Kalisalz verwandelt und dann wieder mit Dimethylsulfat erhitzt. So wurden über 3 g Trimethoxyanthrarufin erhalten, das aus Alkohol umkrystallisiert und mit Tierkohle behandelt, in schönen goldgelben Blättchen vom Smp. 203°—204° rein gewonnen wurde. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit reinblauer Farbe.

0,1611 g gaben 0,4034 g CO_2 und 0,0672 g H_2O.

Ber. für $C_{17}H_{14}O_6$:	C 68,45	H 4,70 %
Gef.:	C 68,3	H 4,67 „

Trimethoxy-1,2,8-anthrachinon (Oxychrysazintrimethyläther). Das Oxychrysazin bildet ein in verdünnter Kalilauge sehr schwer lösliches Trikaliumsalz, das beträchtliche Mengen Oxychrysazin bzw. dessen Mono- und Dikaliumsalze mitreißt. Man muß sich daher bei der Methylierung auf geringe Ausbeute an Triäther gefaßt machen, wenn man nicht das Trikaliumsalz sorgfältig bereitet. Wir lösten das feingepulverte Oxychrysazin in siedender alkoholischer Kalilauge,

fällten vollständig mit Äther aus, trockneten das dunkelblaue Salz und erhitzten es mit 2—3 Teilen Dimethylsulfat zunächst auf 140°, wobei die Schmelze dunkelbraun und dick wird, dann noch $^1/_2$—1 Stunde lang auf 160°. Die nunmehr gelb gewordene Schmelze wird beim Erkalten steinhart. Man laugte die Substanz mit verdünnter Kalilauge aus, wobei jedoch etwas Trimethyläther in die wäßrige Lösung geht, wenn man kocht. Daher wurde nach der Behandlung mit kalter Kalilauge der Rückstand in heißem Benzol aufgenommen und nun mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, bis diese sich nicht mehr blau färbt. Die über Ätzkali getrocknete braungelbe Benzollösung hinterließ beim Abdampfen den roten Trimethyläther, den man aus Alkohol in schönen hellgelben Nadelbüscheln vom Smp. 157° erhielt und mit dem von C. Graebe[1]) beschriebenen Äther identifizierte.

Der Oxychrysazintrimethyläther löst sich ein wenig in heißem Wasser und scheidet sich beim Erkalten daraus in Flocken ab, in Alkohol und Holzgeist ist er in der Hitze ziemlich leicht löslich, in Benzol sehr leicht. Konzentrierte Schwefelsäure löst blauviolett. Die Ausbeute aus 5 g Oxychrysazin betrug 2,3 g an Trimethyläther.

1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinon.[3]) Von diesem Produkt erhielten wir eine Probe von Hrn. Dr. E. Hepp-Höchst. Die Ätherifizierung desselben bot deshalb ein besonderes Interesse, weil bei dieser Substanz alle α-Stellungen besetzt sind, woraus man nach den Versuchen C. Graebes auf besonders schwierige Methylierung gefaßt sein mußte. Überraschenderweise ist dies aber nicht der Fall, da sich dieses Polyoxyanthrachinon ganz gut methylieren ließ. Das technische Präparat wurde zunächst aus siedendem Naphthalin umkrystallisiert und so in prächtigen bronzefarbenen federförmig gruppierten Nadeln gewonnen. Die verdünnten Lösungen in Xylol usw. zeigen eine feurigrote Fluorescenz. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz blau mit roter Fluorescenz. Zur Identifizierung wurde noch die Tetracetylverbindung dargestellt. Man erhielt diese, indem man

[1]) Ann. Chem. **349**, 206 (1906). [2]) Das. 201—231.
[3]) C.-Bl. **1901**, II, S. 1188 u. **1903**, II, S. 476.

3 g 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinon und 3 g geschmolzenes Natriumacetat mit so viel Acetanhydrid übergoss, daß beim Kochen gerade Lösung eintrat und erhitzte einige Stunden lang zum Sieden. Schon ncch kurzem Sieden schied sich ein Teil der Tetracetylverbindung in Nadeln ab, der Rest wurde nach beendigter Reaktion mit Wasser gefällt und aus einem Gemisch von Eisessig und Acetanhydrid (gleiche Teile) umkrystallisiert, wobei etwas Tierkohle zugesetzt wurde. In dieser Weise gewann man schöne hellgelbe Nadeln, die sich bei ca. 250° zersetzten. Die Acetylverbindung ist in kaltem Alkali unlöslich, wird aber beim Erwärmen leicht wieder verseift. In konz. Schwefelsäure löst sie sich blau. Ausbeute 3,5 g.

0,1759 g gaben 0,3848 g CO_2 und 0,0623 g H_2O.

Ber. für $C_{22}H_{18}O_{10}$:	C	59,7	H	4,07 %
Gef.:	C	59,66	H	4,0 „ .

1,4,5,8-Tetramethoxyanthrachinon. Dieser Äther wurde fast genau so gewonnen, wie der Trimethyläther des Oxychrysazins. Wir stellten erst das in verdünntem Alkali sehr schwer lösliche blaue Tetrakaliumsalz dar, vermischten dasselbe noch mit 1 Teil fein gepulvertem Ätzkali und erhitzten mit überschüssigem Dimethylsulfat zunächst eine halbe Stunde lang auf 120°, dann weiter auf 140°, zuletzt noch eine halbe Stunde lang auf 170°. Die erstarrte braungelbe Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht und dann mehreremale mit 5 prozent. Natronlauge erhitzt, bis diese sich nicht mehr blau färbte. Den Rückstand krystallisierten wir unter Zugabe von Tierkohle aus siedendem Eisessig und gewannen so orangefarbene glänzende Blättchen vom Smp. 317°. Die Substanz ist in heißem Wasser etwas, in Holzgeist, Alkohol, Benzol sehr schwer löslich, leichter in siedendem Xylol, Eisessig und Nitrobenzol; konz. Schwefelsäure nimmt die Substanz mit grünstichig-blauer Farbe auf. Aus 5 g Ausgangsmaterial wurden 3,5 g des Tetraäthers gewonnen.

0,1435 g gaben 0,3471 g CO_2 und 0,0621 g H_2O.

Ber. für $C_{18}H_{16}O_6$:	C	65,85	H	4,88 %
Gef.:	C	65,97	H	4,84 „ .

Verhalten der beschriebenen Äther gegen Bromwasserstoff.

Leitet man in die trockene Benzollösung des beschriebenen Oxychrysazintrimethyläthers reinen, trockenen Bromwasserstoff unter Kühlung ein, so entsteht nach einigen Minuten eine rotbraune krystallinische Fällung eines Oxoniumsalzes. Die Substanz ist aber so unbeständig, daß sie sich selbst im Vakuum über Schwefelsäure alsbald wieder zersetzt, wobei sich zeigte, daß nicht der reine Trimethyläther wiedergewonnen wurde, sondern ein Gemisch desselben mit alkalilöslichen Produkten. Es spaltet also der Trimethyläther sehr leicht mit Bromwasserstoff Methylgruppen ab.

Bessere Resultate wurden mit dem Oxyanthrarufintrimethyläther erhalten, da dieser gegen Bromwasserstoff beständiger ist und bei nicht zu langem Einleiten in die Benzollösung nur minimale Mengen Methyl abspaltet. Man erhält dabei eine blaugrüne flockige Fällung, die beim Auswaschen mit Wasser allen Bromwasserstoff wieder abgab und den Trimethyläther zurückließ. Die Menge der Bromwasserstoffsäure wurde titrimetrisch bestimmt, gab aber dabei wenig übereinstimmende Werte, die jedoch am besten mit einer Verbindung von gleichen Molekülen in Übereinstimmung standen. Dagegen gab das Zinkbromiddoppelsalz gute Werte.

0,3 g Oxyanthrarufintrimethyläther wurden in Benzol suspendiert, mit einem Kubikzentimeter einer gesättigten Auflösung von Zinkbromid in trockenem Essigäther vermischt und nun unter Kühlung Bromwasserstoff in langsamem Strom eingeleitet. Die bald dunkelrot werdende Lösung scheidet einen rotvioletten Niederschlag ab, den man, vor Luft geschützt, auf dem Filter zunächst mit Benzol, dann mit Petroläther auswusch, rasch zwischen Fließpapier preßte und auf Ton im Exsiccator über Schwefelsäure trocknete.

Zur Brombestimmung wurde eine gewogene Menge der Substanz auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, wobei vollkommene Zersetzung in die Komponenten eintritt, und das Brom im Filtrat mit Silbernitrat bestimmt.

0,2545 g gaben 0,2526 g AgBr.
0,1869 g gaben 0,1862 g AgBr.
0,2302 g gaben 0,2320 g AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_5HBr + ZnBr_2$:	Gef.: I.	II.	III.
Br	42,66	42,24	42,30	42,89 %

Der 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinonmethyläther verhält sich ähnlich wie der vorhergehende bei der Behandlung mit Bromwasserstoff. Auch hier bildete sich ein blaugrünes, äußerst labiles Oxoniumsalz, während die Zinkbromiddoppelverbindung beständiger ist.

0,3 g des fein gepulverten Äthers wurden in trockenem Chloroform suspendiert und mit 1 ccm gesättigter Zinkbromidessigätherlösung versetzt. Die anfangs orangerote Lösung färbte sich beim Einleiten von Bromwasserstoff rasch dunkelbraun und schied dann einen braunschwarzen Niederschlag ab, den man ebenso behandelte, wie die entsprechende Oxoniumverbindung des Oxyanthrarufintrimethyläthers.

Die Substanz hält sich im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure längere Zeit unverändert, wird aber durch Feuchtigkeit, z. B. an der Luft, alsbald gespalten.

Der Bromgehalt wurde ebenso bestimmt wie bei der vorhergehenden Substanz.

0,1933 g gaben 0,2017 g AgBr.
0,2076 g gaben 0,2168 g AgBr.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_6 + 2HBr + ZnBr_2$:	Gef.: I.	II.
Br	44,71	44,41	44,44 %

Der Körper hält sich, wie oben bemerkt, längere Zeit (10—12 Stunden lang) ziemlich unverändert, zersetzt sich aber doch langsam, was sich daraus ergab, daß der Bromgehalt nach vierwöchentlichem Stehen im Exsiccator um ungefähr 25 % abgenommen hatte.

Methylierung des Anthrachrysons (bearbeitet von Dr. H. Gross). Wenn man Anthrachrysonkali mit Dimethylsulfat unter gutem Rühren zuerst bei 120°—140°, später bei 180°—190° in der bei Darstellung der Äther des Oxychrysazins und des 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinons beschriebenen Weise behandelt, so erhält man ein Gemisch von Äthern (neben unverändertem Anthrachryson), aus dem ein Dimethyläther und der Tetraäther gewonnen wurde; von letzterem bildet sich immer nur recht wenig (ca. $^1/_4$ vom Dimethyläther).

Die grüngelbe Schmelze wurde zunächst mit Wasser, dann mit Sodalösung ausgekocht, wodurch Anthrachryson und dessen Monomethyläther beseitigt wird, dann mehreremale mit zehnprozentiger Natronlauge ausgekocht, um das in Alkali sehr schwer lösliche Natronsalz des Dimethyläthers auszuziehen; der alkaliunlösliche Rückstand enthält das Tetramethoxyanthrachinon-1,3,5,7. Aus dem heißen alkalischen Filtrat schieden sich lange orangerote Nadeln des Dinatriumsalzes ab, das beim Behandeln mit Salzsäure den Dimethyläther des Anthrachrysons in Form von braungelben Flocken ergab, die nach dem Trocknen aus Nitrobenzol umkrystallisiert, in schönen goldbronce-glänzenden Säulen gewonnen wurden. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Alkohol, Holzgeist, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform, leichter in siedendem Nitrobenzol, Pyridin, Dimethylanilin und Chlorbenzol. Dieser Dimethylanthrachrysonäther bildet ein verhältnismäßig sehr schwer lösliches Kalisalz, das in schönen dunkelroten Nadeln krystallisiert. Die alkalischen Lösungen des Äthers sind dunkel gelbrot, die Auflösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot.

0,1689 g, bei 140° getrocknet, gaben 0,3945 g CO_2 und 0,0632 g H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{12}O_8$:	C	64,0	H	4,0 %
Gef.:	C	63,7	H	4,20 „ .

Diacetyldimethoxyanthrachinon-1,3,5,7.

1,5 g Dimethyläther wurden mit 50 ccm Acetanhydrid und 2 g geschmolzenem Natriumacetat gekocht. Nach 15 Minuten war vollkommene Lösung eingetreten. Man kochte nun die gelbgrüne Lösung noch weitere 20 Minuten, worauf sich beim Abkühlen die Diacetylverbindung in zitronengelben langen Nadeln abschied, die man nochmals aus einem Gemisch von Acetanhydrid und Eisessig rein gewann. Die in den meisten Solventien schwer lösliche Substanz zeigt den Smp. 256° und ist fast unlöslich in konz. Schwefelsäure.

0,2152 g gaben 0,4909 g CO_2 und 0,0811 g H_2O.

Ber. für $C_{20}H_{16}O_8$:	C	62,5	H	4,16 %
Gef.:	C	62,2	H	4,22 „ .

Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Anthrachrysonkalium wurden aus 10 g Anthrachryson 5,5 g des Dimethyläthers und 1,3 g alkaliunlöslicher Rückstand des Tetramethyl-

äthers erhalten. Von diesem letzteren kann man selbstverständlich durch Methylieren des Dikaliumsalzes des Dimethyläthers eine neue Portion gewinnen, jedoch wurde nie eine glatte Umwandlung in den Tetramethyläther erreicht.

1,3,5,7-Tetramethylanthrachinon (Anthrachrysontetramethyläther). Dieses Produkt gewann man durch wiederholtes Umkrystallisieren des alkaliunlöslichen Rückstands aus siedendem Nitrobenzol in schönen goldgelben lanzettförmigen flachen Prismen vom Smp. 294°. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure kirschrot mit violettem Ablauf; in den meisten Solventien mit Ausnahme von Nitrobenzol, Dimethylanilin, Pyridin, Chinolin ist sie schwer löslich.

0,1684 g, bei 140° getrocknet, gaben 0,4049 g CO_2 und 0,0719 g H_2O.
0,1504 g, bei 140° getrocknet, gaben 0,3644 g CO_2 und 0,0661 g H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$:	Gef.: I.	II.
C	65,85	65,57	66,08 %
H	4,87	4,80	4,9 „ .

Oxoniumsalze. Der Tetramethyläther des Anthrachrysons gibt zwar sehr schöne, aber auch sehr unbeständige Oxoniumsalze mit Überchlorsäure und mit Bromwasserstoff. 0,3 g des fein zerriebenen Äthers wurden durch gelindes Erwärmen mit 10 ccm 60 prozent. Überchlorsäure zur dunkelroten Lösung gebracht, man ließ nun im Exsiccator erkalten und gewann so schöne dunkelrote Nadeln, die man möglichst rasch in einem Filtrierröhrchen mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr absaugte, dann zwischen Fließpapier preßte und zuletzt zentrifugierte. Trotzdem sehr rasch gearbeitet wurde, war die Substanz an den Rändern der Nadeln schon etwas gelb geworden durch Abspaltung von Überchlorsäure. Man wog rasch ab, zersetzte die Verbindung auf dem Filter mit warmem Wasser und titrierte im Filtrat die Überchlorsäure. Im besten Falle fanden wir so einen Gehalt von 30 % Überchlorsäure, während sich für $C_{18}H_{16}O_6HClO_4$ 36,2 % $HClO_4$ berechnen.

Leitet man in die Suspension des Tetramethyläthers bis zur Sättigung trockne Bromwasserstoffsäure, so erhält man dunkelrote Flocken eines Salzes, das aber wenig beständig war und auch schon, wie die teilweise Alkalilöslichkeit bewies, einen Teil der Methylgruppen abgespalten hatte. Wir stellten

daher wieder die Zinkbromiddoppelverbindung dar, indem wir etwa 0,2—0,3 g Substanz in Benzol suspendierten, 1 ccm konz. Zinkbromidlösung in Essigäther zumischten und nun einen langsamen Strom von Bromwasserstoff kurze Zeit einleiteten. Es entstand eine dunkelrotviolette flockige Fällung, die unter sorgfältiger Vermeidung von Feuchtigkeit abgesaugt, mit Benzol und Petroläther ausgewaschen und rasch im Vakuum über Schwefelsäure behandelt wurde. Auch dieses Salz ist sehr wenig haltbar, so daß die Brombestimmung zu niedrig ausfiel.

0,1691 g gaben 0,1388 g AgBr.

Ber. für $C_{16}H_{16}O_6HBr + ZnBr_2$:	37,8 %
Gef.:	34,9 „ .

Erlangen, 12. Juni 1912.

Über die Kenntnis der klassischen Völker von den Vitriolen und der Stypteria;

von

Prof. **K. B. Hofmann** (Graz).

Festzustellen, welche Minerale die alten Völker unter bestimmten Namen gemeint haben, stößt auf mehrfache Schwierigkeiten, teils weil sie nicht selten verschiedene Stoffe, die irgend eine gemeinsame Eigenschaft, z. B. Farbe, adstringierenden Geschmack usw. besaßen, für ein und dasselbe Mineral hielten, teils weil sie umgekehrt verschieden gefärbte Varietäten eines Minerals mit verschiedenen Namen belegten teils endlich weil sie Gemenge für einfache Stoffe hielten.

Diesen Schwierigkeiten begegnen wir auch bei der Frage, welche Vitriole die Alten kannten und mit welchen Namen sie dieselben belegten.[1])

Obgleich es sicher ist, daß sie reinen Eisenvitriol unter den Händen hatten, so stimmen ihre Beschreibungen oft nur auf Gemenge desselben mit anderen Stoffen.

---

[1]) E. O. von Lippmann, Abhandlungen u. Vorträge, S. 24, 51, 55, 91.

Man pflegt, Beckmanns Erörterungen folgend, die „Stypteria" für Eisenvitriol zu nehmen; diese einfache Identifikation ist aber irrig. Vielmehr bedeutet dieses Wort, nach der vorstechenden Eigenschaft, dem adstringierenden[1]) Geschmack, vor allem Alaun, oder ein verwandtes Mineral; dafür spricht die Provenienz, die meisten angegebenen Eigenschaften und die Verwendung.

Außer Ägypten werden als Fundstätten Makedonien, Melos, Lipara und Strongyle, Spanien, Sardinien, Pontus, Hierapolis in Phrygien, Armenien und Lybien genannt. Ägypten war die berühmteste Bezugsquelle, was Güte und Menge betrifft. Herodot (II, 180) berichtet: als nach dem Brande des Tempels in Delphi (548 v. Chr.) die Delphier für dessen Wiederaufbau sammelten, „trugen sie nicht zum wenigsten von Ägypten davon, denn Amasis schenkte ihnen 1000 Talente (über 26 Tonnen zu 1000 Kilo!) Stypteria." Wenn diese offenbar übertriebene Angabe überhaupt historisch ist, so könnte man annehmen, daß dem Geschenke der Gedanke zu Grunde lag, die stypteria beim Bau zum Tränken der Holzteile zu verwenden, um sie feuerbeständiger zu machen.

Zu Diodors Zeit sollen die Gruben auf den liparischen Inseln sehr einträglich gewesen sein, da die Mengen, welche Melos (nach Ägypten sonst am berühmtesten) lieferte, nur noch unbeträchtlich waren. Auch Strabo (VI, 2. 10 = p. 275) erwähnt, daß Lipara von seinen Gruben Einkünfte bezog (*στυπτερίας μέταλλον ἐμπρόσοδον*). Schon dies spricht gegen Eisenvitriol.

Gewöhnlich [Dioscor. V, 122 (123)] werden drei Arten angegeben, die sämtlich in denselben ägyptischen Gruben[2]) gefunden wurden. Es sind: die spaltbare stypteria (*στ. σχιστή*), die knollige (*στ. στρογγύλη*) und die feuchte (*στ. ὑγρά*). Als beste galt die erste Art; sie war „ganz weiß, ohne Beimengung

[1]) *στύφειν*, zusammenziehen; *στυφνός* = *στρυφνός*, herb; *στυπτερία* sc. *γῆ*, „zusammenziehende Erde". Plin. XXXV, 15, 52, § 189 sagt vom „Alumen": vis in adstringendo: unde nomen Graecis.

[2]) Die ägyptische stypteria behielt lange ihren Ruf. Noch in einer Rezeptensammlung des Muratori wird für die Purpurfärberei „alumen Alexandrinum" vorgeschrieben (Blümner, Technol. I, 233, Anm. 4).

von taubem Gestein, roch übel und adstringierte stark".[1]) Von dieser Art war besonders gesucht die „haarförmige" (Trichitis) aus Ägypten (*στ. ἡ λεγομένη τριχῖτις*). Sie war feinfaserig und weißen Haaren ähnlich (*πολιαῖς θριξὶν ἐμφερῶς*); also vielleicht unser „Federalaun". Dioscorides warnt vor Verwechselung mit einem ähnlich aussehenden, aber nicht adstringierenden Stein (Asbest oder feinfaseriger Gips?).

Plinius schildert, offenbar nach griechischen Quellen, die spaltbare Art ebenso.[2]) Sie soll eine Efflorescenz aus der Chalcitis sein: hoc fit e lapide, ex quo et aes — chalcitim vocant (Plin. XXXV, 15, 52, § 186).

Nach Dioscorides (V. 115) soll die Chalkitis leicht zerreiblich sein (*εὔθρυπτος*) mit „länglichen glänzenden Adern" (*ἴνας ἐπιμήκεις καὶ ἀποστιλβούσας ἔχουσα*) und eine ähnliche Verwendung, wie die stypteria gefunden haben, hat aber nur mäßig geätzt (*ἔστι . . . τῶν μετρίως σηπόντων*).

Es dürfte Alaunstein, mit Pyrit und Kupferkies reichlich durchsetzt, gewesen sein. Diese gaben dem Mineral die Farbe von lichter Bronze; daher der Name Chalkitis (von *χαλκός*) Der Pyrit durfte noch nicht in Vitriol umgewandelt sein; ausdrücklich wird hervorgehoben, daß die Chalkitis nicht alt sein dürfe.[3])

Tournefort, *Rel. d'un voyage du Levant* (1718) I, S. 63, sah auf Melos Höhlen von 4′—5′ Höhe, die ganz mit dieser faserigen Stypteria überzogen waren; er schildert sie folgendermaßen: *cet alun vient en pierres plattes de l'épaisseur de huit ou neuf lignes jusque à une pouce. A' mesure qu'on en détache quelquesuns on en trouve de nouvelles.* Dieser „*alun naturel*" soll mit Lösung von Kaliumcarbonat (*huil de tartre*) einen Niederschlag geben (*coaguler*). Auch fand Tournefort dort

[1]) (*λευκὴ ἄγαν καὶ ἅλιθος καὶ βαρύοζος, στύφουσά τε εὐτόνως*).

[2]) concreti aluminis unum genus schiston appellant Graeci, in capillamenta quaedam caniscentia dehiscens, unde quidam trichitin potius appellavere. Plin. XXXV. 15, 52.

[3]) Nach anderen Stellen scheint Chalkitis ein Zinkerz gewesen zu sein, und in solchen Fällen kann Zinkvitriol sich gebildet haben. Vgl. K. B. Hofmann, Zur Gesch. d. Zinks bei den Alten. Berg- u. Hüttenmännische Zeitg., XLI. Jahrg. In dem Falle könnte Trichitis Zinkvitriol sein.

den „*alun de plume*“, von dem er berichtet: *il vient par gros plaquets composés de filets, déliés comme la soye, la plus fine, argentés* (silberweiß) *luisans, longs d'un pouce et demi ou deux etc.*

Scopolius (Princ. mineral. S. 81) beschreibt ein seidenglänzendes „halotrichum“, das im bituminösen Schiefer vorkommen soll. Dies würde gut zu der obigen Angabe stimmen, daß die stypteria schiste einen scharfen Geruch hat. Auch Aritstot. Mir. ansc. 127 (139) macht die Angabe, daß der Ort bei Apollonia, wo Asphalt brennt, nach „Schwefel und nach Stypteria riecht“ (ὄζει δὲ θείου καὶ στυπτηρίας). Wenn Alaunschiefer dem Einfluß der Atmosphärilien ausgesetzt ist, so liefert er Eisenvitriol und Keramohalit.

Zu erwähnen wäre noch, daß Galen (de simpl. med. temper. IX, 30; Kühn, XII, S. 236) eine würfelförmige (eigentlich knöchelförmige στ. ἀστραγαλωτής) und eine platten- und ziegelförmige (στ. πλακῖτις und πλινθῖτις) anführt; vermutlich Formen, in denen manche στυπτηρία in den Handel kam. [1])

Die zweite Sorte — die knollige und schaumige (στ. στρογγύλη καὶ πομφολυγώδης) ist weißlich (ὑπόλευκος), bisweilen ein wenig gelb und fettig (ποσὸν ὠχρότητος ἅμα καὶ λιπαρίας ἔχουσα), leicht zerreiblich (εὐθρυβής), stark adstringierend. Auch sie kam aus Ägypten und von Melos. Könnte dies Bergbutter oder Keramohalit sein, gemischt mit etwas zersetztem Eisenvitriol?

Die knollige Sorte galt als beträchtlich unwirksamer im Vergleich mit der faserigen; die beste Qualität soll von Melos kommen. Plin. (XXXV, 15, 52, § 187) vergleicht die „schaumige“ Art mit Bimsstein und einem löcherigen Schwamm (*alumen pumicosum et foraminum fistulis spongeae simile*). Diese ist leicht zerreiblich. Er sagt, außer der gewöhnlichen arzeneilichen Wirksamkeit, komme ihr das „Vermögen schwarz zu färben“ (*vis denigrandi*) zu, nachdem er wenige Zeilen vorher versichert hat, sie färbe nicht schwarz

[1]) Nach Plinius XXXV, 15, 52, § 183, soll auf Cypern neben einer weißen Art (*alumen candidum*) eine schwärzliche, also wohl blaßgraue (*a. nigrius, exigua coloris differentia*) gefunden worden sein, die man als verunreinigt erkannt und nur in der Wollfärberei als Beize verwendet hat.

(nec inficiens nigritia). Aus der ersten Angabe könnte man schließen, manche Sorten der knollenförmigen stypteria seien stark eisenvitriolhaltig gewesen, darum nicht rein weiß, und darum Leder schwärzend. Im ganzen scheint diese Sorte gewöhnlich eisenfrei gewesen zu sein, und so erklärt sich, daß Plinius (ib. § 190) das ganz konfuse Excerpt mit der Bemerkung schließt, sie diene *ad* [reliquos] *usus vitae in coriis lanisque perficiendis*, d. h. zum Weißgerben des Leders und in der Wollfärberei.

Die dritte Sorte endlich — die feuchte stypteria soll „ganz durchscheinend, milchig, im Gefüge gleichmäßig, durch und durch saftig und auch frei von Steinchen sein.“ [1])

Plinius' Schilderung des alumen liquidum [2]) stimmt ganz mit der obigen überein. Nur macht er die wichtige Bemerkung, es gebe eine Sorte, die mit Granatäpfelsaft sich schwarz färbt und „*alumen phorimon*“ heiße; eine andere „blaß grünlich, von rauher Oberfläche, die von Galläpfeln gefärbt wird, und „*alumen paraphoron*“ heiße“.[3])

Ich glaube, auch hier liegt ein Mißverständnis vor; das alumen phorimon und paraphoron („unechte“, gefälschte) ist ein und dasselbe.

Diese Art des Alumen ist also wohl unzweifelhaft Eisenvitriol. Daß man sie als unecht bezeichnete, ist begreiflich, weil Eisenvitriol weder zum Gerben des Leders, noch als Beize in der Färberei brauchbar ist, ja gewisse Farbstoffe sogar zerstört.

Plinius berichtet auch über die Vorstellung, die man von der Entstehung der stypteria hatte. Sie ist ein „Salzsaft der Erde“ (*salsugo terrae*). Im Winter (also in der Regenzeit) soll das Wasser den Schlamm (des Alaunschiefers?) auslaugen; „diese Lösung aus der Erde zusammengesickert, wird im Sommer gezeitigt, das daraus ausgereifte (effloreszierte?)

---

[1]) *μάλιστα διαφανῆ προχριτέον καὶ γαλακτώδη, ὁμαλήν τε καὶ διόλου χυλώδη, ἔτι δὲ ἄλιθον.* Dioscor. V. 122.

[2]) *liquidus* ist die ungenaue Übersetzung von *ὑγρά*; also nicht „flüssig“, sondern „feuchtend“; *pallidus* ist die Übersetzung von *χλωρός* und *ὠχρὸς* „blaß olivgrün“.

[3]) XXXV, 15, 52, § 184: *alterum genus est pallidi et scabri, et quod inficiatur et galla, ideoque hoc vocant paraphoron.*

wird weiß."[1]) Diese Bildungsweise und vor allem die Farbe stimmen schlecht zu Eisenvitriol.

Die stypteria wurde auch „gebrannt": [2]) Dies kann bedeuten, sie werde geröstet, wie Chalkitis, und dadurch entstehe die stypteria. In diesem Falle dürfte die Stypteria sowohl Alaunstein, als Alaun bedeuten.

Mein Kollege, Hr. Prof. Scharitzer machte mich auf nachstehende Angabe bei G. vom Rath, Naturwissensch. Studien, Bonn 1879, S. 265 ff. aufmerksam, die geeignet ist, Licht auf die obenstehende Stelle zu werfen: Giovanni di Castro ein reicher Tuchfabrikant und Färber, flüchtete sich nach Einnahme von Constantinopel durch die Türken, bei der er sein Vermögen verloren hatte, zu Papst Pius II (Andrea Sylvio). Auf den Höhen von Tolfa, in der Gegend von Corneto, fand er einen weißen Stein, der ihn an den Alaunstein erinnerte, den er von den griechischen Inseln für sein Geschäft bezog. Dieser Stein wird in großen Haufen mit Holzkohle geglüht, dann mit heißem Wasser ausgezogen und daraus der Alaun auskrystallisieren lassen.

Ein anderer Vorgang scheint aber bei Plinius (a. a. O. § 186) gemeint zu sein: *coquitur in catinis, donec liquari desinat*, „sie wird in Schüsseln erhitzt, bis sie zu schmelzen aufhört". Dies würde an die Darstellung des „gebrannten Alauns" erinnern.

Weiter (§ 187) gibt er an, die knollige Sorte werde über Kohlen erhitzt, bis sie in Pulver zerfällt.

Auch die Arten der Verwendung sprechen dagegen, daß die stypteria im allgemeinen mit Eisenvitriol identisch ist.

Nach Discorides[3]) (V. 122) wendete man sie an bei Trübungen der Hornhaut oder der Pupille, bei Ohrenfluß, gegen stinkenden Achselschweiß und verschiedene Hautkrankheiten, gegen schlaffes gelockertes Zahnfleisch[4]), gegen Aphthen,

---

[1]) *fit autem omne* [*sc. alumen*] *ex aqua limoque, hoc est terrae exsudantis natura. Corrivatum hieme aestivis solibus maturatur. Quod fuit ex eo praecox, candidius fit.* XXXV. 15, 52, § 184).

[2]) *καίονται δὲ καὶ ὀπτῶνται, ὡς χαλκῖτις.* Dioscorides V. 122).

[3]) Vgl. auch Gal. de comp. med. IV. 10; Kühn, XIII. S. 731 u. VII. 7; Kühn, das. S. 979, über Anwendung der feuchten stypteria.

[4]) *stringit dentes alumen, quo infectores utuntur. Scribon. Larg.* 57.

als Mundwasser bei Angina; die wäßrige Lösung zu Injektionen in die weiblichen Genitalien, um die Konzeption zu hindern. Zum Teil wird der Alaun noch heute bei den gleichen Krankheitsformen angewendet. Dagegen würde (wegen der ätzenden Wirkung) ebenso gut auf Eisenvitriol passen: die Anwendung zur Beseitigung von Granulationen an den Lidern (wo jetzt noch Kupfer- oder Zinkvitriol in Verwendung steht), zur Reinigung von faulenden (phagadänischen) Geschwüren, zur Blutstillung, die man noch vor einem Menschenalter mit Eisenchlorid erzielte. Es hindert uns nichts anzunehmen, daß zu diesen Zwecken eisenvitriolhaltige stypteria diente.[1])

Ferner diente die stypteria zum Weißgerben des Leders, wie jetzt noch der Alaun. Bei den Römern hieß darnach ein solches Leder „aluta" (von alumen). Daß eine Eisenvitriol enthaltende stypteria dazu unbrauchbar war, ist schon oben erwähnt; letztere diente dagegen zum Schwarzfärben des Leders. Diese hieß darum bei den Römern atramentum sutorium. Die Griechen sollen es chalkanton genannt haben. Davon später.

Technisch diente die Stypteria als Beize in der Färberei (alumen infectorium); bei lichten Farben die weiße, bei dunkleren die graue Sorte.[2]) Bei der Purpurfärberei, wo vor allem Alaun in Gebrauch kam, hätte Eisenvitriol die Farbe verdorben. Also auch nach dieser Verwendungsart ist eine einfache Identifikation der Stypteria mit Vitriol unzulässig.

Noch eine weitere Verwendung der Stypteria scheint auch mehr für Alaun als für Eisenvitriol zu sprechen. Man beizte mit ihrer Lösung, wie jetzt mit Wasserglas, Holzteile, um sie minder entzündlich zu machen.

Q. Claudius Quadrigarius erzählt in seinen Annalen, die von Gellius zitiert werden, Sulla habe bei der Belagerung des Piraeus einen hölzernen Verteidigungsturm des Archelaos anzünden wollen, es sei aber durchaus nicht gelungen, weil dieser das ganze Material desselben mit alumen (dies ist die gewöhnliche Übersetzung von Stypteria bei den lateinischen

[1]) Angeblich soll schon Hippokrates den Ausdruck *χαλκῖτις στυπτηρία* gebraucht haben. Galen, Diet. Hippocr. explic. (Kühn, XIX, S. 154: *χαλκῖτις στυπτηρία· ἴσον τῇ χαλκίτιδι.*

[2]) Plinius XXXVIII. 15, 52, § 183.

Schriftstellern) lackiert habe. Auch unter Constantin hatten die Römer im Feldzuge gegen die Perser ihre hölzernen Maschinen mit alumen gründlich bestrichen.[1])

Endlich diente noch die Stypteria, sowie die „Alaunerde" (στυπτηριώδης γῆ) zum Aussieden des Goldes. Strabo[2]) erwähnt dies in seiner Geographie bei der Goldgewinnung in der spanischen Provinz Turdetanien: „Aus dem mit einer gewissen „Alauenerde" ausgesottenen und gereinigten Golde soll als Reinprodukt *Elektron* (Legierung von Gold und Silber) entstanden sein."

Nach Kopp (Gesch. d. Chem. II, 39) wurde die Scheidung des Goldes durch Cementation ursprünglich mit Salz und Eisenvitriol, dann mit Salz und Alaunschiefer bewirkt.

Aus der vorhergehenden Darstellung darf man wohl schließen, daß die Stypteria an sich nicht Eisenvitriol war, sondern Alaun oder ein dem Alaun nahestehendes Mineral, z. B. Alunit, Keramohalit. Wohl aber waren den Alten mehr oder weniger eisenvitriolhaltige Gemenge bekannt, wie sie durch Rösten von Alaunschiefer entstehen. So vor allem jene Sorte von Stypteria, die unter dem Namen „Paraphoros" in Handel kam — von blaßgrüner Farbe, Granatsaft und Galläpfellösung schwärzend. Sie gab das „*atramentum sutorium*" (Schusterschwärze) der Römer; ob auch Tinte (*atramentum librarium*, Bücherschwärze), ist zweifelhaft. Mir ist vor Marcianus Capella (4. Jahrh. n. Chr.) keine Angabe über Galläpfeltinte bekannt. Der Inhalt eines kupfernen Tintenfasses, das man in dem römischen Lager bei Haltern gefunden, bestand nach G. Kassners Untersuchung[3]) aus Galläpfeltinte. Wenn dieses Lager identisch ist mit dem von Drusus im

[1]) Gellius, Noct. attic. XV, 1: omnem materiam oblevaret alumine. — Ammian. Marcell, XX. 11, 18: machinae . . . unctae alumine diligenter, ut ignis eas laberetur innoxias.

[2]) Strabo, III. 2, 8, p. 146: ἐκ δὲ τοῦ χρυσοῦ ἑψομένου καὶ καθαιρομένου στυπτηριώδει τινὶ γῇ τὶ κάθαρμα ἤλεκτρον εἶν. Genau dasselbe bei Plinius, XXXV. 15, 52, § 180 wiederholt.

[3]) Kassner, altrömische Tinte (Arch. f. Pharmacie 1909, Bd. 246, S. 329 ff.). — Kassianos Bassos (im 10. Jahrh. n. Chr.) gibt in seiner Kompilation über Land- und Hauswirtschaft ein Rezept zu einer schwarzen Farbe, die aus Stypteria, Galläpfeln und Essig bestand, damit Eier mit Zeichnungen zu versehen.

J. 11 v. Chr. gegründeten Castell Aliso, so hätte man schon in so früher Zeit Galläpfeltinte gekannt.

Unter Stypteria (alumen) scheint man in manchen Fällen vielleicht Borax gemeint zu haben, für den es im Griechischen und Lateinischen keine besondere Bezeichnung gibt. Wenn Plinius (XXXIII. 5, 30, § 94) berichtet, daß man Eisenplatten mit Alumen löte, so dürfte diese Angabe besser auf Borax, als auf Alaun oder Eisenvitriol passen, mit denen man ja nicht löten kann. Salmiak, das dazu hätte dienen könne, kann nicht in Betracht kommen, weil uns im ganzen Altertum keine Andeutung begegnet, die man auf Salmiak beziehen könnte, denn „sal ammoniacum" bedeutet sogar bis ins 11. Jahrh. das Steinsalz, das man in der Nähe der Ammons-Oase und im sandigen Teil der nordafrikanischen Wüste überhaupt fand.

Die Unklarheit und Verwirrung in den Benennungen ist aber damit nicht zu Ende.[1])

Unter dem Namen Chalkanthon oder Chalkanthos gingen Produkte im Handel, die nach ihren Eigenschaften unzweifelhaft fast reiner oder mehr oder weniger mit Kupfervitriol verunreinigter Eisenvitriol waren. Die Alten ahnten nicht, daß jene Sorten von Stypteria und Chalkanthon, welche die Galläpfellösung schwärzten und beim Erhitzen eine rote Masse zurückließen, Eisen enthielten. Vielmehr beweist der griechische Name Chalkanthos „Kupferblüte", daß man diesen Vitriol mit dem Erze oder Kupfer — denn beides bedeutet das Wort „chalkós" — in Beziehung brachte, wie auch Plinius bemerkt, die Griechen hätten mit diesem Namen die Verwandtschaft der „Schusterschwänze" mit dem Kupfer andeuten wollen.[2])

Für die Verwechselung des Kupfer- und Eisenvitriols sprechen mehrere Angaben. Plinius[3]) sagt, durch Verdünnung

[1]) Wenn Kassianos Bassos (Geopon. VII. 12, 29) sagt: *στυπτηρία σχιστὴ στύφει καὶ μόνιμον ποτεῖ* [sc. *οἶνον*] *καὶ τὸν ὀξίζοντα παύει*, „die schieferige, spaltbare stypteria adstringiert, macht den Wein dauerbar und sistiert seine Gährung zu Essig", so dürfte auch hier eine Verwechselung mit Borax vorliegen, gegen welchen die pflanzlichen Mikroorganismen empfindlich sind und der noch heute als Konservierungsmittel dient.

[2]) Plinius XXXIV. 12, 32, § 123.

[3]) Plinius, daselbst: *diluendo fit atramentum tingendis coriis.*

des Chalkanthon-Wassers entstehe das zur Färbung des Leders dienende atramentum, also Eisenvitriol. Dioskorides (V. 91) gibt an, der Grünspan werde unter anderen mit Chalcanthum gefälscht, könne aber daran erkannt werden, daß das gefälschte beim Erhitzen auf einer Platte oder Tonscherbe über heißer Asche oder glühenden Kohlen sich rot färbe, der reine Grünspan aber nicht. Diese Angabe ist irrig, denn auch letzterer liefert rotes Kupferoxydul. Dessenungeachtet mag die Angabe richtig sein, daß er mit Eisenvitriol gefälscht wurde, der bei hinreichend langem Glühen Colcothar geben müßte. Plinius (XXXIV. 11, 26, § 112) wiederholt diese irrige Angabe[1]), nur läßt er im eisernen Tiegelchen glühen. Er gibt außerdem eine verläßliche Probe an: „die Fälschung wird auch entdeckt mittels eines in Galläpfellösung getränkten Papyrus; denn dieser schwärzt sich sogleich." Diese Eisenreaktion und seine weitere Angabe, diese Sorte sei blaß schmutziggrün (*maligne virens*) beweist, daß hier mit Chalkanthon Eisenvitriol gemeint ist. In späterer Zeit unterschied man die beiden Vitriole nach der Farbe. Marcellus Burdigallensis (im 4. Jahrh. n. Chr.) schreibt in seiner Compilation über die „Medikamente" (8, 20): *atramentum sutorium, id est chalcanthum viride cyprium*, „Schusterschwärze, d. h. das grüne cyprische Chalcanthum".[2])

Galen gibt uns eine lebendige Schilderung einer Grube auf Cypern, die er besucht hat, und wo man dieses grüne Chalkanthon, d. h. Eisenvitriol gewann.

Dem Mundloch (εἴσοδος) des von ihm besuchten Stollens war eine große, nicht sehr hohe Halle vorgebaut. Der Stollen (διῶρυξ) selbst hatte die Breite dreier nebeneinander stehender Männer; seine Firste war so hoch, daß ein sehr großer Mann aufrecht stehen konnte, die Sole senkte sich allmählich (κατάντης). In einer Entfernung von ungefähr einem Stadium (0,185 Kilom.) traf man auf einen kleinen See voll grünen,

[1]) *experimentum in vatillo ferreo, nam quae sincera est, suum colorem retinet, quae mixta atramento rubescit.*

[2]) Wenn Chalkanthum und Weintrestern zur Herstellung einer schwarzen Farbe dienten (Blümner, Technologie und Terminologie der Gewerbe und Künste I, S. 326), so war es auch Eisenvitriol, der mit der Gerbsäure schwarz wurde.

dichten, lauwarmen Wassers (*λάκκος ὕδατος χλωροῦ τε καὶ παχέος χλιαροῦ*). Im Stollen herrschte große Hitze, wie in einer Massierstube (promalacterion) der römischen Thermen. Das Wasser sickerte tropfenweise aus dem durchbohrten Hügel (*κατὰ σταγόνας ... καταφερόμενον*); seine Menge betrug in 24 Stunden ungefähr 8 römische Amphoren (2,1 Hektol.). Einige der gefesselten Sträflinge, die in diesem Bergwerk arbeiteten, schafften dieses Wasser in viereckige irdene Behälter, die in dem Vorbau aufgestellt waren. In wenigen Tagen entstand durch Verdichtung (Krystallisation) Chalkanthon. Galen fand die Luft im Stollen unerträglich stickend und nach Chalkitis und Rost (?) riechend. Einen gleichen Geschmack hatte auch das Wasser (also wohl adstringierenden Eisengeschmack). Wegen der darin herrschenden Hitze arbeiteten die Sträflinge nackt, und trugen mit der größten Eile, weil sie es dort nicht lang aushielten, das Wasser in Amphoren hinaus. An den Wänden waren in bestimmten kleinen Zwischenräumen Fackeln angebracht, die aber schlecht brannten und nach kurzer Zeit immer wieder erloschen. Der Stollen hatte offenbar keine Ventilation und darum matte Wetter. Er wurde nur allmählich in den Berg getrieben; wenn nämlich nach und nach das Sickern und Rieseln des Wassers nachließ und ganz zu versiegen drohte, so wurde der Stollen weiter geführt. Anfänglich muß der Bau sehr fahrlässig und ohne nötige Vorsicht betrieben worden sein, denn die Sträflinge erzählten dem Galen, daß in früherer Zeit Einstürze während des Grabens vorkamen, wobei sämtliche Arbeiter verschüttet und der Stollen verschlossen wurde. Dann machte man an einer anderen Stelle das Mundloch und trieb den Schacht, bis man wieder auf Cementwasser stieß.

Galen weist darauf hin, der Hügel bestehe aus entsprechenden Erzen und man darum schließen dürfe, daß das Regenwasser alle jene erdigen Bestandteile durchspüle, auslauge und zusammenführe, aus denen sich dann spontan das Misy, Sory[1]), die Chalkitis und (was aus der Stellung des Satzes hervorgeht) der Vitriol spontan ausscheiden.[2])

---

[1]) Über diese s. K. B. Hofmann, a. a. O.

[2]) *τὸ διηθούμενον ὕδωρ ὄμβριον ἐν τῇ λόφῳ περιελύζειν τε καὶ*

Andererseits verstanden aber die Alten, wie aus den Angaben über die Farbe, die Art der Ausscheidung und Verwendung geschlossen werden muß, unter Chalkanthon auch Kupfervitriol.

Als die wichtigsten Gewinnungsstätten dieses chálkanthos oder chálkanthon (auch chalkanthés) werden die Erzgruben von Spanien und Cypern bezeichnet.[1])

Plinius (XXXIV. 12, 32, § 123—126) und, aus derselben Quelle schöpfend, aber in gekürzter Form, Dioskorides (V. 114) hinterließen uns Angaben über eine dreifache Gewinnungsart des Kupfervitriols aus Zementwassern (id genus aquae):

1. Man macht in gewissen Schichten, die das Chalkanthon enthalten, Gruben (*ὑπονόμους*, Kanäle); von ihren Wänden sickert tropfenweise die Feuchtigkeit herein und erstarrt (*συνίσταται*), nach Plinius' Meinung durch Winterkälte (*hiberna gelu stiriae* = Eiszapfen).[2]) Darum nannten die cyprischen Grubenarbeiter diese Sorte „Tropfvitriol" (stalagmia, stalaktón, stalaktís); wenn sie besonders rein war „pinarion". In ähnlicher Weise entsteht er in verborgenen Felskesseln (*in saxorum catinis*; *λιμναζόμενον ἐν σπηλαίοις*), wo der durch Regenwasser ausgelaugte „Schlamm" zu kleinen Teichen sich sammelt und „gefriert" (krystallisiert). Nach Dioskorides wurde die Lauge in Gruben (*βόθρους*) abgeleitet, wo sie allmählich sich „verdichtete" und die Sorte darum „pecton" hieß.

2. Man laugte durch eingeleitetes Süßwasser die Erden aus, und ließ die Lösung in der Sonnenglut, wie das Seesalz in Salzgärten, krystallisieren.

3. Der „Sudvitriol" (*ἐφθόν*, hephthón) wurde vor allem in Spanien gewonnen. Das natürliche Zementwasser wurde mit

---

περιπλύνειν ὕλην ἐκείνην τὴν γῆν, ἐξ ἧς αὐτοφυῶς μὲν γένεται κτλ. Galen, de simpl. medicam. temperamentis, IX. 34; Kühn, XII, S. 239 ff.

[1]) Strabo nennt Tamassos auf Cypern, wo er in Kupfergruben neben „Kupferroß" (Malachit?) entstand: *ἐν οἷς τὸ χαλκανθὲς γίνεται καὶ ὁ ἰὸς τοῦ χαλκοῦ.*

[2]) Man meinte ja auch, daß der Bergkrystall (krystallos heißt Eis) durch große Kälte erstarrtes Wasser sei. Darum finde er sich besonders in den Hochalpen.

der gleichen Menge Süßwasser verdünnt und abgekocht (eingeengt) und dann in hölzerne Behälter (*piscina*, *δεξαμενή*, dexamené) umgeleert. In diese hingen an Querstangen Schnüre, die durch Steinchen gespannt erhalten wurden; „an ihnen schießt der Schlamm an und bietet durch seine gläsernen Beeren das Bild einer Traube.“[1]) — Richtiger beschreibt es Dioskorides:[2]) „nachdem das Wasser mehrere Tage lang gestanden hat, scheiden sich würfelige Gestalten aus, die nach Art von Trauben zusammenhalten“. — Nach Plinius hat man die herausgenommenen Krystalle 30 Tage lang getrocknet; vermutlich ein Mißverständnis; man hat wahrscheinlich die Krystalle einen Monat lang anschießen lassen und das von Zeit zu Zeit herausgenommene getrocknet.

Daß alle diese Sorten ein und derselbe Stoff waren, versichert Dioskorides.[3])

Als reinen Kupfervitriol dürfen wir wohl die Sorten ansprechen, die als cyanblau, schwer, dicht und durchsichtig beschrieben werden;[4]) vor allen das *stalaktón* (und zwar das *lonchoton* als feinste Sorte).

Daß es sich in den beschriebenen Fällen um Kupfervitriol handelt, geht auch aus der arzeneilichen Verwendung und Wirksamkeit hervor. Es erregt Erbrechen und wird auch als Brechmittel verwendet, es treibt die breiten Würmer ab, und dient in der Augenheilkunde, wie ja noch vor kurzem der „lapis divinus“ zum Ätzen der Bindehaut des Auges diente.

Daß die Behauptung, alle diese Chalkanthon-Sorten seien identisch, nicht richtig, wissen wir schon, da unter diesem Namen auch Eisenvitriol ging. Aber auch Doppelvitriol ging

---

[1]) Plin. XXXIV, 32, § 123: *in mobilibus super has transtris dependent restes lapillis extentae quibus adhaerescens limus vitreis acinis imaginem quandam uvae reddit.*

[2]) Dioskorides V. 114, ed. Sprengel I. S. 780: *εἰς πολλὰ διαιρούμενον κυβοειδῆς, βοτρυδὸν ἀλλήλοις συνεχόμενον. ἄριστον δ' αὐτοῦ ἡγητέον τὸ κυανέον καὶ βαρύ, πυκνόν τε καὶ διαυγές.*

[3]) Dioskorides: *χάλκανθον τῷ μὲν γένει ἕν καὶ ταυτὸν ὑπάρχει.*

[4]) Plinius, das.: *color est caeruleus, perquam spectabilis nitore* (die Krystalle glänzen stark). Auch bemerkt er, man könnte (wegen seiner Durchsichtigkeit) den Körper für Glas halten: *vitrum esse creditur.*

unter diesem Namen. Dies dürfen wir nicht bloß aus der Beschaffenheit der cyprischen Erze schließen, es deutet wohl auch eine Bemerkung des Plinius darauf. Chalkanthon sei weniger brauchbar (vermutlich zur Färberei) je „blässer" es ist. Diese blassen Sorten halte ich für sog. Admonter „Adlervitriol", von starkem Gehalt an Eisenvitriol. Es wäre aber, da in Cypern Kupfer- und Zinkerze neben einander vorkommen, möglich, daß dem Kupfer- auch Zinkvitriol beigemischt war.

Die Kenntnis dieses letzteren betreffend, wüßte ich meinen Bemerkungen in meinem zitierten Aufsatze[1]) nichts beizufügen. Wenn, wie ich vermute, die Griechen reines Zinksulfat gelegentlich fanden, so werden sie es mit Alaun (stypteria) verwechselt haben.

Aus dem Chemischen Laboratorium der St. Petersburger Universität.

Über die Einwirkung von Alkylaten auf Ester der Mineralsäuren;

von

J. Rabcewicz-Lubkowsky.

Über die Einwirkung von Alkylaten auf Ester der Mineralsäuren sind in der Literatur folgende Angaben vorhanden. E. T. Chapman und M. H. Smith[2]) haben gefunden, daß durch Einwirkung von Natriummethylat oder -äthylat auf den Isoamylester der salpetrigen Säure sich ein gemischter Äther, $C_5H_{11}OCH_3$ oder $C_5H_{11}OC_2H_5$, und Natriumnitrit bilden.

Geuther[3]) hat durch Einwirkung von Natriumalkylat auf den Kohlensäureester, $CO(OC_2H_5)_2$, bei 120° den einfachen Äther und das Na-Salz der Äthylkohlensäure erhalten:

$$CO(OC_2H_5)_2 + C_2H_5ONa = C_2H_5OC_2H_5 + (C_2H_5O)CO(ONa);$$

---

[1]) A. a. O. S. 307.

[2]) Z. chem. 1868, S. 172. [3]) Das. S. 658.

also ein vollständiger Ersatz beider Äthoxylgruppen hat nicht stattgefunden.

Wir haben das Verhalten der neutralen Methylester der Schwefelsäure und der Phosphorsäure zu den Alkylaten untersucht. Statt des Natriumalkylats haben wir Magnesiummethylat und nur in einem Falle Natriumisobutylat angewendet. Das Magnesiummethylat wurde immer frisch bereitet und beim Erwärmen auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrom sorgfältig getrocknet, so daß es von Alkohol fast vollständig befreit war.

Die Analyse dieses Alkylats, zu verschiedener Zeit bereitet, ergab die Werte 45,8—46,6 % an MgO (berechnet 46,7% MgO).

1. Dimethylsulfat und Magnesiummethylat.

Der Schwefelsäuremethylester, das käufliche Dimethylsulfat, wurde vor dem Versuch mit geglühtem Glaubersalz getrocknet und dann überdestilliert. Die Reaktion wurde im Kölbchen beim Erwärmen auf dem Wasserbade ausgeführt, wobei sich ein Gas entwickelte. Das letztere wurde durch ein mit Schnee gekühltes Kölbchen, dann durch einen aufwärtsgestellten Rückflußkühler geleitet und endlich in dem mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton gekühlten Röhrchen kondensiert. Die erhaltene leicht bewegliche Flüssigkeit siedete bei -21^0, was dem Methyläther, CH_3OCH_3, entspricht.

Bei den ersten Versuchen wurde gemäß der Gleichung $SO_2(OCH_3)_2 + Mg(OCH_3)_2 = 2\,CH_3OCH_3 + MgSO_4$ auf 1 Mol. Dimethylsulfat 1 Mol. Magnesiummethylat genommen. Der Versuch zeigte jedoch, daß der Methyläther CH_3OCH_3 sich in zweimal kleinerer Menge, als die Reaktionsgleichung verlangt, ausscheidet, im Reaktionsrückstande die Hälfte des angewandten Alkylats unangegriffen bleibt und dieser Überschuß an Alkylat die weitere Behandlung des Reaktionsproduktes hindert. Deshalb wurde bei den nachfolgenden Versuchen die Hälfte der berechneten Menge des Alkylats genommen; es ist aber noch besser, überdies einen kleinen Überschuß an $SO_2(OCH_3)_2$ zu nehmen.

Es sei hier einer von den vielen Versuchen erwähnt.

35 g Magnesiummethylat und 105 g Dimethylsulfat wurden während 6—7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Erhalten 35 g des Äthers CH_3OCH_3 und 105 g einer weißen Masse. Dieselbe löst sich mit Wärme-

entwicklung in trockenem Methylalkohol bis auf einen kleinen Rückstand, welcher wahrscheinlich Magnesiumoxyd vorstellt. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator zur Krystallisation gebracht. Die umkrystallisierte Substanz wurde zwischen Filtrierpapier abgepreßt und zur Entfernung des Dimethylsulfats mit Äther gewaschen, dann wieder in Alkohol gelöst und die ganze Operation wiederholt. Die Analyse der auf diese Weise gereinigten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0,9526 g gaben 0,4213 g $Mg_2P_2O_7$.
II. 0,1964 g gaben 0,5330 g $Mg_2P_2O_7$.
III. 1,2825 g gaben 2,3397 g $BaSO_4$,[1])
IV. 0,2320 g gaben 0,0834 g CO_2 und 0,0578 g H_2O.
V. 0,1804 g gaben 0,0656 g CO_2 und 0,0428 g H_2O.

	Ber. für $Mg(OSO_2OCH_3)_2$:	Gef.: I.	II.	III.	IV.	V.	
Mg	9,88	9,64	9,71	—	—	—	%
SO_3	64,93	—	—	64,87	—	—	„
C	9,74	—	—	—	9,8	9,91	„
H	2,49	—	—	—	2,76	2,63	„ .

Die Analyse zeigt, daß wir methylschwefelsaures Magnesium, $Mg(OSO_2OCH_3)_2$, vor uns haben.

Die Reaktion zwischen Magnesiummethylat und Dimethylsulfat verläuft also fast vollständig nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_3O.SO_2.OCH_3 \\ CH_3O.SO_2.OCH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\!\!>\!Mg = 2\,CH_3OCH_3 + (CH_3OSO_2O)_2Mg .$$

Die Richtigkeit dieses Schemas wurde durch die Reaktion zwischen Natriumisobutylat und Dimethylsulfat bestätigt. Man konnte voraussehen, daß die Reaktion folgenderweise verlaufen werde:

$$(CH_3O)SO_2(OCH_3) + (CH_3)_2.CH.CH_2ONa = CH_3OSO_2ONa + CH_3OCH_2CH(CH_3)_2.$$

In der Tat wurde bei dieser Reaktion der Methylisobutyläther vom Sdp. 58,5° erhalten.

2. Phosphorsäuremethylester und Magnesiummethylat.

Der Ester wurde durch Erhitzen des Methyljodids und phosphorsauren Silbers im Autoklaven auf 100° erhalten. Der Ester siedete bei 196°—197°. Die Versuche wurden in der obenerwähnten Weise ausgeführt.

Bei den ersten Versuchen haben wir 2 Mol. Ester und 3 Mol. Alkylat genommen, voraussetzend, daß die Reaktion

[1]) Vor der Fällung mit $BaCl_2$ wurde die Substanz mehrmals mit Salzsäure eingedampft.

unter Bildung von neutralem phosphorsauren Magnesium verlaufen wird:

$$2\,PO(OCH_3)_3 + 3\,Mg(OCH_3)_2 = 6\,CH_3OCH_3 + Mg_3(PO_4)_2.$$

In Wirklichkeit aber wurde dreimal so wenig Methyläther und viel unverändertes Alkylat, welches die Ausscheidung des anderen Produktes erschwerte, erhalten. Deshalb wurde bei den folgenden Versuchen dreimal weniger Alkylat in Reaktion genommen.

Einer von vielen Versuchen verlief wie folgt:

30 g $PO(OCH_3)_3$ und 9 g $Mg(OCH_3)_2$ wurden auf dem Wasserbade erhitzt. Der entweichende Methyläther wurde in einem mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton gekühlten Rohr aufgesammelt. Der Äther siedete bei — 22°; erhalten 6,5 g statt der erwarteten 9 g = 70% der berechneten Ausbeute. Das Produkt wurde mit Wasser behandelt, filtriert, und das Filtrat im Vakuumexsiccator eingedampft. Die ausgeschiedene Substanz wurde in Methylalkohol gelöst, die filtrierte Lösung eingedampft und die Substanz mit Äther gewaschen.

I. 0,2298 g gaben 0,0933 g $Mg_2P_2O_7$.
II. 0,4675 g gaben 0,1912 g $Mg_2P_2O_7$.

	Ber. für $Mg[OPO(OCH_3)_2]_2$:	Gef.: I.	II.
Mg	8,88	8,87	8,92 %.

Bei der Bestimmung der Methoxylgruppe nach der Zeiselschen Methode wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,1774 g gaben 0,5886 g AgJ.
II. 0,2549 g gaben 0,8843 g AgJ.

	Ber. für $Mg[OPO(OCH_3)_2]_2$:	Gef.: I.	II.
(CH_3O)	45,21	44,42	45,79 %.

Folglich ist hier ohne Zweifel die Substanz $Mg[OPO(OCH_3)_2]_2$ vorhanden.

Die Reaktion zwischen Phosphorsäuremethyläther und dem Magnesiummethylat kann man auf folgende Weise veranschaulichen:

$$\begin{matrix}(CH_3O)_2PO(OCH_3)\\(CH_3O)_2PO(OCH_3)\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}\!\!>Mg = 2\,CH_3OCH_3 + Mg[OPO(OCH_3)_2]_2\,.$$

Die Reaktion zwischen den Alkylaten und den Estern der Mineralsäuren verläuft also unter der Bildung einfacher und gemischter Äther. Bei den mehrbasischen Säuren wird nur eine Methoxylgruppe durch Metall ersetzt.

Zum Schluß benutze ich die Gelegenheit, um meinen Dank Herrn Prof. Dr. V. Tistschenko auszusprechen, unter dessen Leitung die Arbeit ausgeführt wurde.

Zur Kenntnis des Mechanismus der Reaktion von Cannizzaro;

von

W. Tischtschenko, L. J. Woelz und J. Rabcewicz-Lubkowsky.

Die Umsetzung des Benzaldehyds durch Einwirkung von Alkali in Alkohol und Säure — Reaktion von Cannizzaro genannt — hat seit den fünfziger Jahren des vorigen Jahrhunderts die Aufmerksamkeit vieler Chemiker geweckt, und zur Erklärung des Mechanismus dieser Reaktion sind verschiedene Hypothesen vorgeschlagen worden. Die letzteren wurden an einer anderen Stelle von dem einen von uns besprochen[1]) und ihre Unhaltbarkeit ausführlich auseinandergesetzt. Nur eine dieser Hypothesen scheint auf den ersten Blick dem wahren Sachverhalt näherzukommen; dies ist die Hypothese von Claisen.[2]) — Er hat die Beobachtung gemacht, daß das Natriumalkylat beim Erhitzen mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung einen voluminösen weißen, flockigen Niederschlag gibt. Durch Wasser wird dieser in Benzylalkohol und Benzoesäure zersetzt, beim Erhitzen aber mit Eisessig liefert er Benzoesäurebenzylester und nebenbei den Benzoesäureester desjenigen Alkohols, der als Lösungsmittel angewandt wurde. Gleichwie bei der Einwirkung der Alkalien, so genügt auch hier eine geringe Menge des Alkylats zur Umsetzung großer Mengen von Aldehyd.

Claisen betrachtet diesen Niederschlag als ein intermediäres Produkt, welches sich nach folgender Gleichung bildet:

$$2\,C_6H_5CHO + RONa = C_6H_5C\begin{cases}OCH_2C_6H_5\\OR\\ONa\end{cases}.$$

Bei der Einwirkung von Eisessig verliert dieses Produkt 1 Mol. Alkylat RONa oder $C_6H_5CH_2ONa$ und es bildet sich Ester $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$ oder $C_6H_5.COOR$. Dagegen tritt durch den Einfluß von Wasser unter Bildung von 2 Mol. Al-

---

[1]) W. Tischtschenko, „Über die Einwirkung der Aluminiumalkylate auf Aldehyde", Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 1906, S. 523.

[2]) Ber. 20, S. 646; Chem. Centr. 1906, II, S. 1309 u. 1552.

kohol und C_6H_5COONa Verseifung ein. Claisen nimmt an, daß dieses intermediäre Produkt sich auch von selbst spalten kann in Ester und Alkylat, welch letzteres mit dem Aldehyd wieder in Reaktion tritt usw., weshalb eine kleine Menge des Alkylats für die Umsetzung großer Mengen des Aldehyds in Ester genügend ist.

Solche intermediäre Verbindungen bilden sich nach Claisen auch bei der Einwirkung von Natriumalkylat auf die Benzoesäureester, z. B.:

1. $C_6H_5-COOCH_2C_6H_5 + RONa = C_6H_5-C(OCH_2C_6H_5)(OR)(ONa)$,

2. $C_6H_5-COOR + C_6H_5CH_2ONa = C_6H_5-C(OCH_2C_6H_5)(OR)(ONa)$.

Diese Produkte — Derivate der Orthobenzoesäure — zersetzen sich durch Einwirkung von Wasser und Eisessig ebenso wie die oben erwähnte Verbindung, die aus dem Benzaldehyd erhalten wird. In diesem Umstande sieht Claisen den Beweis für die Richtigkeit seines Schemas.

Seine Anschauung wird von Cohn[1]) unterstützt, welche gefunden haben, daß bei der Einwirkung von starken alkalischen Lösungen auf aromatische Aldehyde, wie auch auf Ester, intermediäre, den Claisensche analoge Verbindungen sich bilden, z. B.:

1. $2\,C_6H_5CHO + NaOH = C_6H_5-C(OCH_2C_6H_5)(OH)(ONa)$.

2. $C_6H_5COOCH_2C_6H_5 + NaOH = C_6H_5-C(OCH_2C_6H_5)(OH)(ONa)$ usw.

Diese Verbindungen wie die von Claisen können sich in zwei Richtungen zersetzen: 1. unter Ausscheidung von NaOH und Ester, $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$, und 2. unter Bildung von Alkohol und des Salzes der Säure:

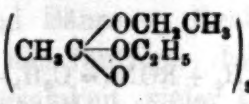
$$C_6H_5-C(OCH_2C_6H_5)(OH)(ONa) = C_6H_5CH_2OH + C_6H_5COONa.$$

So stellen sich die obengenannten Autoren den Mechanismus der Reaktion von Cannizzaro vor. Ihre intermediären Produkte haben sie nicht gefaßt und nicht analysiert, begründen

[1]) Journ. Chem. Soc. 75, 1155 (1899).

aber die Struktur derselben ausschließlich auf die Zersetzungsprodukte des rohen Reaktionsproduktes.

Bei der Untersuchung der Einwirkung des Aluminiumäthylats auf den Acetaldehyd hat der eine von uns[1]) ebenfalls Erwärmung und Bildung eines flockigen weißen Niederschlags beobachtet. Man könnte denken, daß die Zusammensetzung dieses Niederschlags analog der der Claisenschen Verbindungen wäre und durch die Formel



ausgedrückt werden könnte. Jedoch haben die Analysen des Niederschlags gezeigt, daß seine Zusammensetzung nicht konstant ist und zu der obigen Formel gar nicht paßt.

Zweck der vorliegenden Arbeit war, die Stichhaltigkeit der Claisenschen Ansicht einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke wurden von uns folgende Systeme untersucht:

I. $C_6H_5CHO + CH_3ONa$ in CH_3OH-Lösung,
II. $C_6H_5CHO + C_2H_5ONa$ in C_2H_5OH-Lösung,
III. $C_6H_5COOCH_3 + CH_3ONa$ in CH_3OH-Lösung,
IV. $C_6H_5COC_2H_5 + C_2H_5ONa$ in C_2H_5OH-Lösung,
V. $C_6H_5COOCH_2C_6H_5 + CH_3ONa$ in CH_3OH-Lösung,
VI. $C_6H_5COOC_5H_{11} + CH_3ONa$ in CH_3OH-Lösung.

Bei der Ausführung der Versuche wurden die von Claisen vorgeschriebenen Bedingungen möglichst eingehalten. Die zur Reaktion zu bringenden Substanzen wurden vorher getrocknet: die Ester mit Chlorcalcium, die Alkohole in der ersten Reihe der Versuche mit Kalk und in der zweiten mit metallischem Natrium. In allen Fällen bildeten sich in größerer oder kleinerer Menge charakteristische Niederschläge, jedoch beim Trocknen der Alkohole mit Natrium war die Menge des Niederschlags viel geringer und in einigen Fällen verschwindend klein. Um die Niederschläge in reinem Zustande zu erhalten, wurden sie bei den ersten Versuchen durch Absitzenlassen und Waschen mit Äther oder mit einer 10prozent. ätherischen Methylalkohollösung von den flüssigen Produkten getrennt. In einer anderen Reihe der Versuche

[1]) A. a. O.

wurden sie abfiltriert, stark abgepreßt und mit Petroleumäther gewaschen. In den meisten Fällen wurde die Analyse bloß auf den Gehalt von Natrium, welches in Form von Na_2SO_4 bestimmt wurde, ausgeführt.

Der Prozentgehalt an Natrium schwankte in den verschiedenen Versuchen zwischen 15,7 und 20,9%, am häufigsten 17—20%, d. h. er war immer einige Prozent höher als in den Claisenschen Verbindungen, die erhalten werden sollten. Ihrer Zusammensetzung nach näherten sich die Niederschläge dem Natrium-Benzoat, in dem 15,97% Na enthalten sind. Es ist uns gelungen, auf verschiedenen Wegen zu beweisen, daß die Niederschläge tatsächlich aus Na-Benzoat bestanden, größtenteils mit Beimengung von Alkylat desjenigen Alkohols, welcher zur Reaktion genommen wurde. Als Beispiele führen wir einige Versuche vor.

I. C_6H_5CHO und CH_3ONa in CH_3OH-Lösung.

Auf 1 Atom Natrium wurden 2 Mol. C_6H_5CHO genommen. Das Gemisch wurde $4^1/_2$ Stunden lang an dem Rückflußkühler, versehen mit Chlorcalciumrohr, auf dem Wasserbade erhitzt und über Nacht in der Atmosphäre trockenen Wasserstoffs stehen gelassen. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt, mit trockenem (metall. Natrium) Äther gewaschen, im Vakuumexsiccator getrocknet und analysiert.

1. 0,1413 g gaben mit H_2SO_4 0,0785 g Na_2SO_4.
2. 0,1857 g gaben mit H_2SO_4 0,1015 g Na_2SO_4.

	Ber. für $C_6H_5-C(OCH_2C_6H_5)(OCH_3)(ONa)$ (nach Claisen):	Gef.: 1.	2.
Na	8,64	17,99	17,71%

II. $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$ und CH_3ONa in CH_3OH-Lösung.

Auf 1 Atom Natrium wurden 2 Mol. $C_6H_5-COOCH_2C_6H_5$ genommen und das Gemisch 5 Stunden lang erhitzt. Zu dem Gemisch wurde trockener Äther zugefügt, der Niederschlag in einem hohen Zylinder zum Absetzen gebracht, die ätherische Flüssigkeit abgegossen, frischer trockener Äther zugefügt und dieses siebenmal wiederholt. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag analysiert.

1. 0,0774 g gaben mit H_2SO_4 0,0381 g Na_2SO_4.
2. 0,1184 g gaben mit H_2SO_4 0,0586 g Na_2SO_4.

	Ber. für $C_6H_5-C(OCH_2C_6H_5)(OCH_3)(ONa)$ (nach Claisen):	für: C_6H_5COONa:
Na	8,64	15,97 %.

Gef.: Na 1. 15,96 2. 16,00 %.

III. $C_6H_5COOCH_3$ und CH_3ONa in CH_3OH-Lösung.

Auf 1 Atom Natrium wurde 1 Mol. $C_6H_5COOCH_3$ genommen und 3 Stunden lang erhitzt. Weiter ebenso behandelt wie im Versuche II.

1. 0,0918 g gaben 0,0576 g Na_2SO_4. [1])
2. 0,0741 g gaben 0,0449 g Na_2SO_4.

	Ber. für $C_6H_5-C(OCH_2C_6H_5)(OCH_3)(ONa)$ (nach Claisen):	Gef.: 1.	2.
Na	8,64	20,3	19,6 %.

Dann wurde der Niederschlag auf folgende Weise behandelt:

a) Ein Teil desselben wurde in CH_3OH gelöst und der beim Verdampfen des Alkohols ausgefällte Niederschlag wieder mit Äther gewaschen.

1. 0,0723 g gaben 0,0428 g Na_2SO_4.
2. 0,1235 g gaben 0,0733 g Na_2SO_4.

Gef.: Na 1. 19,15 2. 19,2 %.

b) Ein anderer Teil wurde in CH_3OH aufgelöst und trockenes CO_2-Gas während 5 Stunden durchgeleitet. CH_3ONa gibt mit CO_2 $(CH_3O)CO.(ONa)$. Der entstandene geringe Niederschlag wurde abfiltriert. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der aus dem Filtrat ausgeschiedene Niederschlag wieder mit Äther gewaschen und analysiert.

1. 0,0473 g gaben 0,0261 g Na_2SO_4.
2. 0,0705 g gaben 0,0385 g Na_2SO_4.

Gef.: Na 1. 17,85 2. 17,67 %.

c) Der Niederschlag wurde auf einem Trichter mit Äther, der 10 % CH_3OH enthielt, begossen; zum Schluß wurde etwas mehr Alkohol genommen.

1. 0,0762 g gaben 0,0410 g Na_2SO_4.
2. 0,1074 g gaben 0,0584 g Na_2SO_4.

---

[1]) Bei diesem wie auch bei allen nachfolgenden Versuchen wurde die Natriumbestimmung durch Glühen der abgewogenen Substanz mit Ammoniumsulfat ausgeführt.

Gef.: Na 1. 17,42 2. 17,58%.

d) Der Niederschlag wurde gegen 3 Stunden lang mit einer Mischung von 4 Teilen Äther und 1 Teil CH_3OH am Rückflußkühler erhitzt, der abfiltrierte Niederschlag analysiert.

1. 0,0990 g gaben 0,0510 g Na_2SO_4.
2. 0,1358 g gaben 0,0709 g Na_2SO_4.

	Ber. für $C_6H_5C(OCH_3)(OCH_3)ONa$ (nach Claisen):	für C_6H_5COONa:
Na	12,1	15,97%.

Gef.: Na 1. 16,67 2. 16,88%.

Aus diesem Versuche ist ersichtlich, daß, je mehr man den Niederschlag mit alkoholischer Flüssigkeit wäscht, desto geringer der Prozentsatz des Natriums wird, indem er sich dem des Na-Benzoates (15,97%) nähert.

IV. $C_6H_5COOC_5H_{11}$ und CH_3ONa in CH_3OH-Lösung.

Auf 1 Atom Na wurden $1^1/_2$ Mol. Benzoesäureisoamylester genommen und das Gemisch 5 Stunden lang erhitzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit trockenem Äther gewaschen. Ein Teil des Niederschlags wurde in CH_3OH gelöst und der beim Verdampfen des Lösungsmittels wieder ausgeschiedene Niederschlag analysiert.

1. 0,1268 g gaben 0,0711 g Na_2SO_4.
2. 0,0898 g gaben 0,0516 g Na_2SO_4.

	Ber. für $C_6H_5C(OC_5H_{11})(OCH_3)ONa$ (nach Claisen)	Gef.: 1.	2.
Na	9,35	18,2	18,63%.

Die in allen beschriebenen Fällen ausgeschiedenen Niederschläge lösten sich in Wasser und CH_3OH mit alkalischer Reaktion. Beim Auflösen des Niederschlags in Schwefelsäure wird Benzoesänre ausgeschieden, dabei bemerkt man aber den Geruch eines Esters nicht, was beobachtet werden müßte, wenn der Niederschlag das Claisensche Produkt vorstellen würde. Hier lag die Vermutung nahe, daß die Niederschläge aus einem Gemisch von Na-Benzoat und Na-Alkylat bestehen. Die Anwesenheit des letzteren konnte man dadurch erklären, daß die Niederschläge mit Äther gewaschen wurden, in welchem die Alkylate unlöslich sind.

Die Richtigkeit dieser Vermutung wurde in folgender Weise erwiesen.

1. Quantitative Bestimmung der Benzoesäure in den Niederschlägen.

Die Bestimmung der Benzoesäure wurde in demjenigen Niederschlage gemacht, welcher 20,01—19,71% Na aufwies und von der Umsetzung zwischen $C_6H_5COOCH_3$ und CH_3ONa stammte. Dieser Niederschlag wurde in wäßriger Phosphorsäure gelöst, die ausgeschiedene Benzoesäure mit Äther extrahiert, nach dem Abdestillieren des Äthers in wäßrigem Alkohol gelöst und mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (1 ccm = 0,003074 g Na) titriert.

0,8235 g verbrauchten 36,12 ccm, was 71,63% Benzoesäure oder 84,54% Natriumbenzoat entspricht.

Wenn man annimmt, daß der Niederschlag aus dem Gemisch von C_6H_5COONa und CH_3ONa besteht, so müssen die bis 100 fehlenden Prozente dem CH_3ONa zukommen, d. h. es müßte in der Menge 100 — 84,54 = 15,46% vorhanden sein. In den 84,54% C_6H_5COONa sind 13,52% Na enthalten, in den 15,46% CH_3ONa 6,59%; im ganzen 20,11% Na, und dieses stimmt mit dem gefundenen gesamten Prozentgehalt an Natrium, 20,01—19,71%, überein.

2. Titration des freien Alkalis in den Niederschlägen.

Die Titration wurde mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure nach vorhergehendem Erwärmen des Niederschlags mit überschüssigem Wasser ausgeführt. Für diesen Versuch wurde derselbe Niederschlag genommen.

1. 0,1568 g des Niederschlags verbrauchten 5,75 ccm HCl.
2. 0,1284 g des Niederschlags verbrauchten 4,35 ccm HCl.

Gefunden:

	Na:	CH_3ONa:
I.	6,77	15,87%
II.	6,26	14,66 „ .
		Mittel: 15,26%.

Wenn der Niederschlag aus dem Gemisch von C_6H_5COONa und CH_3ONa besteht, so müssen die bis 100 fehlenden Prozente dem Nabenzoat zukommen, d. h. 100 — 15,26% = 84,74% C_6H_5COONa.

In den 15,26% CH_3ONa sind enthalten 6,5% Na.

In den 84,74% C_6H_5COONa sind enthalten 13,55% Na.

Im ganzen — 20,0% Na, und dieses stimmt mit dem gefundenen gesamten Prozentgehalt an Natrium, 20,01—19,71%, überein.

3. Organische Analyse der Niederschläge.

Für die Verbrennung wurde derselbe Niederschlag genommen. Die abgewogene Menge desselben wurde im Porzellanschiffchen mit ausgeglühtem Gemisch von Bleichromat (10 Teile) und Kaliumbichromat (1 Teil) gemischt und verbrannt.

0,0872 g gaben 0,0284 g H_2O und 0,1678 g CO_2.

	Ber. für das Gemisch aus 15,26% CH_3ONa und 84,74% C_6H_5COONa:	Gef.
C	52,7	52,49 %
H	3,78	3,64 „ .

Auf diese Weise ist es bewiesen, daß die Niederschläge aus C_6H_5COONa und Alkylat bestehen, entweder in Form eines mechanischen Gemisches oder in Form irgendeiner unbeständigen Verbindung mit inkonstanter Zusammensetzung. Daß solche schwer trennbare Gemische sich bilden können, zeigte folgender Versuch.

Eine in der Kälte gesättigte Lösung des reinen Natriumbenzoats in CH_3OH wurde mit der Lösung von CH_3ONa in CH_3OH auf dem Wasserbade 1½ Stunde lang erhitzt (auf 1 Mol. des Salzes wurde 1 Mol. Na-Methylat genommen). Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt, mit trockenem Äther gewaschen und analysiert.

	Ber. für C_6H_5COONa:	Gef.:
Na	15,97	1. 16,93 2. 17,17%.

Also enthält der Niederschlag ca. 2,5% CH_3ONa.

Eine andere Reihe der Versuche.

Wir sind auch auf anderem, direkterem Wege zu dem Schlusse gekommen, daß die Niederschläge wesentlich aus Na-Benzoat bestehen. Wir preßten die Niederschläge zwischen Fließpapier mit Hilfe einer Presse ab und analysierten sie nach Behandlung mit absolutem Alkohol und Äther. Diese Versuche konnten wir erst vornehmen, nachdem die Löslichkeit des C_6H_5COONa in absolutem Äthyl- und Methylalkohol bestimmt worden war. Es erwies sich, daß 1 Gewichtsteil C_6H_5COONa sich bei Zimmertemperatur in 13 Teilen CH_3OH und in 190 Teilen C_2H_5OH löst. Die verhältnismäßig geringe Löslichkeit in absolutem C_2H_5OH erklärt die Bildung der Niederschläge in größerer Menge bei der Anwendung von Äthylalkohol und gab uns die Möglichkeit, denselben zur Befreiung der Niederschläge von überschüssigem Alkylat, Ester u. a. zu benutzen. Es seien einige Beispiele aus dieser Reihe der Versuche angeführt.

I. C_6H_5CHO und CH_3ONa in CH_3OH-Lösung.

Es wurden 5 g Natrium (1 Atom), 46 g C_6H_5CHO (2 Mol.) mit dem Sdp. 179°—181° und 62 g trockenem (über Na destilliertem) CH_3OH genommen. Das Gemisch wurde an dem

Rückflußkühler, versehen mit einem Chlorcalciumrohr, mit Hilfe einer elektrischen Lampe während $3^1/_2$ Stunden erhitzt. Am nächsten Tage wurde der Niederschlag mittels einer Presse abgepreßt. Erhalten 2,7 g. Er wurde zerkleinert und mit absolutem C_2H_5OH so lange gewaschen, bis das Filtrat mit Phenolphthalein keine Rotfärbung mehr gab; dann wurde der Niederschlag im Vakuumexsiccator getrocknet und analysiert.

1. 0,2740 g gaben 0,1419 g Na_2SO_4.
2. 0,2674 g gaben 0,1386 g Na_2SO_4.

Gef.: Na 1. 16,79 2. 16,81 %.

Der Niederschlag wurde nochmals mit absolutem C_2H_5OH gewaschen und nach dem Trocknen analysiert.

0,2270 g gaben 0,1175 g Na_2SO_4.

Ber. für C_6H_5COONa:	Gef.:
Na 15,97	16,79 %.

Der Niederschlag löst sich in trockenem CH_3OH ohne jegliche Trübung, in Wasser mit alkalischer Reaktion.

Zur Bestimmung des freien Alkalis wurde der Niederschlag mit Wasser gekocht und dann mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure titriert. 0,2525 g Substanz erforderten 1,45 ccm HCl = 1,32 % Na. Wenn man voraussetzt, daß das Natrium in Form von CH_3ONa anwesend ist, so ist leicht zu berechnen, daß im Niederschlage 3,09 % CH_3ONa vorhanden sind. Der Natriumgehalt in dem Gemisch von 3,09 % CH_3ONa und 96,91 % C_6H_5COONa ist gleich 16,86 %, welche Zahl der auf experimentellem Wege gefundenen (16,79 %) nahe ist.

Folglich hat bei diesem Versuche das Na-Benzoat eine kleine Menge Na-Methylat mitgerissen.

II. C_6H_5CHO und C_2H_5ONa in C_2H_5OH-Lösung.

Es wurden 35 g C_6H_5CHO, 3,8 g Na und 65 g trockener C_2H_5OH genommen. Nach kurzem Erwärmen hat sich eine bräunliche Masse gebildet. Dieser Niederschlag wurde abgepreßt, zerkleinert, mit absolutem Alkohol gewaschen, dann in CH_3OH gelöst, die größte Menge des Alkohols verdampft und der ausgeschiedene Niederschlag nochmals ebenso behandelt. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator gab die Analyse dieser Substanz folgende Resultate.

1. 0,4351 g gaben 0,2122 g Na_2SO_4.
2. 0,2635 g gaben 0,1283 g Na_2SO_4.

Ber. für C_6H_5COONa:	Gef.:
Na 15,97	1. 15,82 2. 15,79 %.

III. $C_6H_5COOCH_3$ und CH_3ONa in CH_3OH-Lösung.

Es wurden 3 g Natrium, 18 g mit Chlorcalcium getrockneter und überdestillierter $C_6H_5COOCH_3$ und 36 g frisch über Na destillierter Methylalkohol genommen. Das Gemisch wurde gegen 1 Stunde lang erhitzt. Beim Erkalten schied sich ein Niederschlag aus, der abgepreßt, mit absolutem C_2H_5OH gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde.

1. 0,2141 g gaben 0,1053 g Na_2SO_4.
2. 0,2175 g gaben 0,1069 g Na_2SO_4.

	Ber. für C_6H_5COONa:	Gef.:	
Na	15,97	1. 15,95	2. 15,94 %.

Der Niederschlag besteht aus reinem Natriumbenzoat. Es wnrde ein zweiter gleicher Versuch mit dem Unterschiede gemacht, daß das Erhitzen des Gemisches 7 Stunden lang fortgesetzt wurde. Es bildete sich ein Niederschlag mit 16,34 % Na, d. h. bei längerem Erhitzen wird wieder ein Mitreißen einer geringen Menge CH_3ONa im Niederschlag beobachtet.

IV. $C_6H_5COOC_2H_5$ und C_2H_5ONa in C_2H_5OH-Lösung.

Es wurden 40 g C_2H_5OH, 3 g Natrium und 20 g $C_6H_5COOC_2H_5$ genommen. Nach einiger Zeit war der ganze Kolbeninhalt schon bei Zimmertemperatur zu einer voluminösen weißen Masse erstarrt. Der Niederschlag wurde abgepreßt, in CH_3OH aufgelöst, die größte Menge des Alkohols abgedampft und der neue Niederschlag wieder abgepreßt, im Exsiccator getrocknet und analysiert.

1. 0,2825 g gaben 0,1403 g Na_2SO_4.
2. 0,2944 g gaben 0,1462 g Na_2SO_4.

Gef.: Na 1. 16,10 2. 16,10 %.

Also auch hier ist fast reines Na-Benzoat vorhanden.

Folglich bestand in allen unseren Versuchen der Niederschlag aus dem Natriumbenzoat, zuweilen mit Beimengung des Alkylats, und kam nie der Zusammensetzung nach den intermediären Verbindungen, die Claisen in diesen Niederschlägen zu sehen glaubte, nahe.

Nachdem dieses festgestellt war, trat die Frage auf, wie sich das Natriumbenzoat bildet. Am einfachsten war die Annahme, daß zwischen dem Alkylat und dem Ester eine Um-

setzung stattfindet, wobei neben dem Na-Benzoat ein einfacher oder gemischter Äther entstehen mußte, z. B. $C_6H_5COOCH_3 + CH_3ONa = C_6H_5COONa + CH_3OCH_3$. Die Möglichkeit solch einer Umsetzung war schon lange von Geuther[1]) gezeigt, welcher gefunden hatte, daß das von Alkohol freie Natriumalkylat bei langem Erhitzen mit dem Benzoesäureäthylester auf 140°—160° hauptsächlich Natriumbenzoat und den gewöhnlichen Äther liefert; bei 120° fällt die Reaktion aus. Ähnliches hat auch Oechsner de Koningk[2]) beobachtet. Obgleich man glauben konnte, daß bei unseren Bedingungen (niedrige Temperatur) die Reaktion nicht in der erwähnten Richtung stattfinden wird, haben wir doch einige Versuche, einfache oder gemischte Äther zu finden, gemacht.

Unsere Versuche blieben ohne Erfolg. Bei der Einwirkung des Na-Methylats auf Benzoesäuremethylester konnte man die Bildung des Methyläthers, CH_3OCH_3, erwarten. Diesen Äther haben wir zu finden gesucht: 1. in Waschflaschen, mit H_2SO_4 beschickt, und mit Wasser auszuscheiden, 2. in Waschflaschen mit starker Jodwasserstoffsäure, mit welcher der Aether CH_3J geben mußte, und endlich 3. im Röhrchen, welches mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton gekühlt wurde. Bei keinem der Versuche ist es uns gelungen, merkliche Spuren von CH_3OCH_3 zu finden. In einem anderen Versuche wurde statt Methyl- der Isoamylester der Benzoesäure genommen; man konnte hoffen, daß ein gemischter Aether $C_5H_{11}OCH_3$ mit dem Sdp. 92° entstehen würde. Aber beim Fraktionieren der Reaktionsprodukte wurde die entsprechende Fraktion nicht gefunden. Mehrmals haben wir versucht, $C_6H_5CH_2OCH_3$ aus den Produkten der Umsetzung zwischen CH_3ONa (in CH_3OH gelöst) und dem Benzoesäurebenzylester oder dem Benzaldehyd auszuscheiden, doch ebenfalls erfolglos.

Man mußte andere Ursachen für die Bildung des Natriumbenzoats suchen. Zu diesem Zwecke wurden einige Versuche angestellt, um zu bestimmen, wie groß die Menge des Natriums ist, welche zur Bildung des Natriumbenzoats verbraucht wird.

Wir erhitzten ein Gemisch von Ester, Natrium und Alkohol und titrierten von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit mti $^1/_{10}$ n-Salzsäure.

Der erste Versuch wurde mit Methylalkohol, der mit Kalk getrocknet war, ausgeführt. Auf 2,4 g (1 Atom) Natrium wurden 42,5 g $C_6H_5COOCH_3$ (3 Mol.) und 250 g Alkohol,

[1]) J. B. 1868, S. 513.

[2]) Bull. Acad. Belg. 1907, S. 33.

d. h. in solcher Menge, daß das gesamte Na-Benzoat in Lösung bleiben sollte, genommen. Das Gemisch wurde an dem Rückflußkühler, versehen mit Chlorcalciumrohr, mit Unterbrechungen 7 Tage, im ganzen 49 Stunden lang erhitzt. Die Titration ergab, daß die Alkalinität immerfort abnimmt, und endlich enthielt die Flüssigkeit bloß Spuren von Alkali, d. h. die gesamte Menge war mit dem Ester in Reaktion getreten. Nach dem Verdampfen des Alkohols und gründlichem Waschen des Niederschlags mit Petroleumäther vom überschüssigen Ester wurden in dem Niederschlage 15,74 und 15,68% Na gefunden; diese Zahlen stimmen auf Na-Benzoat (15,97%).

Zwei andere Versuche wurden mit über Natrium destilliertem Methyl- und Äthylalkohol ausgeführt. Es hat sich gezeigt, daß mit absolutem Alkohol die Reaktion nicht zu Ende geht.

Es wurden 4 g Natrium, 59,6 g trockener Methylester der Benzoesäure und 343 g über Na destillierter Methylalkohol genommen. Das Gemisch wurde ohne Unterbrechung 13 Tage und Nächte lang erhitzt, und die Titration mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure ergab, daß nur 27% Na zur Bildung von C_6H_5COONa in Reaktion getreten waren.

Bei einem anderen Versuche wurden 5 g Na, 82,4 g Benzoesäureäthylester und 441 g über Na destillierter Äthylalkohol ununterbrochen während 5 Tagen und Nächten erhitzt. Die Titration ergab, daß bloß 25% Na in Reaktion getreten waren.

Der ausgeschiedene Niederschlag gab beim Versetzen mit Eisessig Krystalle, die nach der Sublimation bei 121,5° schmolzen, d. h. reine Benzoesäure.

Ein derartiger Unterschied zwischen den Versuchen, wo einerseits bloß mit Kalk getrockneter, andererseits aber noch über Na destillierter Alkohol verwendet wurde, veranlaßte uns zu der Annahme, daß das im Alkohol zurückbleibende Wasser an der Reaktion teilnimmt: es zersetzt das Alkylat unter Bildung von Alkali, welches den Ester verseift.

Bei der Wiederholung der Versuche hat sich diese Annahme vollständig bestätigt. Z. B. als das Natriumäthylat, welches in mit Kalk getrocknetem Äthylalkohol gelöst war, genommen wurde, erstarrte nach dem Versetzen mit Benzoe-

säureäthylester das Reaktionsgemisch sogar bei Zimmertemperatur bald zu einer weißen flockigen Masse. Als aber sorgfältig getrockneter Ester und über Na destillierter Alkohol genommen und das Gemisch vor der Einwirkung des Luftsauerstoffs geschützt wurde, wurde lange Zeit kein Niederschlag erhalten. Erst nach Verlauf von 24 Stunden scheidet sich ein unbedeutender Niederschlag aus, dessen Menge sich mit der Zeit nicht vergrößert. — Hier einer dieser Versuche:

Es wurden 50 g mit Kalk getrockneter und über Na destillierter Alkohol, 2 g Natrium und 13 g getrockneter und überdestillierter $C_6H_5CONC_2H_5$ genommen. Erst nach 24 Stunden hatte sich ein geringer Niederschlag ausgeschieden. Dieser, in Fließpapier abgepreßt, war in der Menge von ungefähr 0,3 g gefunden worden. Wenn man noch eine gewisse Menge des in der Lösung gebliebenen C_6H_5COONa in Betracht zieht, so läßt sich ausrechnen, daß ungefähr bloß 5% Natrium zur Bildung von Natriumbenzoat verbraucht wurden.

Auf Grund der geschilderten Tatsachen können wir mit großer Wahrscheinlichkeit behaupten, daß die Hauptursache der Bildung von C_6H_5COONa dem Wasser zuzuschreiben ist, welches in den angewendeten Substanzen und besonders im Alkohol infolge von ungenügender Entwässerung und dank seiner Hygroskopizität vorhanden ist. Außerdem kann das Wasser als Oxydationsprodukt des Alkohols (besonders des Äthylalkohols) infolge der Wirkung des Luftsauerstoffs in Gegenwart von Alkylat auftreten.

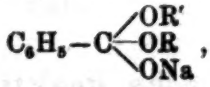
Es ist möglich, daß das Na-Benzoat sich in unbedeutender Menge als Umsetzungsprodukt mit Alkylat bildet, wie es Geuther wahrgenommen hatte und wie es auch einem von uns bei den Estern der Mineralsäuren zu beobachten gelungen ist (s. die folgende Abhandlung).

Im Falle, daß Benzaldehyd zur Reaktion genommen wird, kann die Ursache der Bildung von Na-Benzoat in der Beimengung der Benzoesäure zum Benzaldehyd liegen, da es sehr schwer ist, sogar bei sehr sorgfältigem Fraktionieren, denselben von der Benzoesäure vollständig zu befreien.

Das in dieser Arbeit Geschilderte kurz zusammenfassend, kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Der Niederschlag, der sich beim Erhitzen des Benzaldehyds mit Alkylat in alkoholischer Lösung bildet, stellt einfach Natriumbenzoat vor.

2. Intermediäre Verbindungen vom Typus



mit deren Hilfe Claisen die Reaktion von Cannizzaro zu erklären versucht, bilden sich nicht.

3. Das von Claisen für die Erklärung dieser Reaktion vorgeschlagene Reaktionsschema muß der angegebenen Umstände wegen für unhaltbar angesehen werden, worauf einer von uns schon früher hingewiesen hatte.[1])

Wie erklärt man aber die von Claisen gemachten Beobachtungen, daß das Reaktionsprodukt mit Wasser Benzoesäure und Benzylalkohol gibt, mit Eisessig Benzyl- und Methyl- oder Methylester der Benzoesäure, je nach dem angewandten Alkohol?

Von unserem Standpunkte aus verhält sich die Sache wie folgt:

Unter dem Einflusse von Alkylat kondensiert sich der Benzaldehyd auf eine bis heute unbekannte Weise zu dem Benzylbenzoat, welches in der alkoholischen Lösung zurückbleibt. Auf Rechnung des Wassers, welches im Alkohol enthalten ist, gibt ein Teil des Alkylats NaOH, welches den Ester unter Bildung von Natriumbenzoat verseift; dasselbe kann sich auch auf Rechnung der Benzoesäure, welche vom Benzaldehyd herstammt, bilden. Wegen der geringen Löslichkeit in Alkohol, besonders in Äthylalkohol, scheidet sich das Salz in Form eines voluminösen weißen Niederschlags aus. Bei der Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser löst sich der Niederschlag; das in großem Überschuß unverändert gebliebene Alkylat gibt NaOH, welches in alkoholischer Lösung den Benzoesäurebenzylester leicht verseift. Wenn man statt Wasser Eisessig nimmt, so geht das Alkylat in Na-Acetat über, und der Benzoesäurebenzylester wird nicht verseift, sondern bleibt unverändert. Die Bildung des anderen Esters erklärt sich durch die Umsetzung zwischen dem Benzylester und dem als Lösungsmittel dienenden Alkohol.

---

[1]) Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 1906, S. 532.

Über photochemische Reaktionen in wäßriger Lösung;

von

Alfred Benrath.

I. Oxydationswirkungen des Eisenchlorids.

Vor mehreren Jahren[1]) fand ich, daß Formaldehyd und Acetaldehyd in wäßriger Lösung durch Eisenchlorid im Lichte oxydiert werden. Da ich in dem Reaktionsgemisch Ameisensäure bzw. Essigsäure nachweisen konnte, so gab ich mich mit dem Gedanken zufrieden, diese Säuren seien die bei der Lichtreaktion entstandenen Oxydationsprodukte. Für die Essigsäure war diese Annahme ganz plausibel, da Essigsäure in Gegenwart von Wasser tatsächlich beim Dehydrieren des Aldehyds entstehen kann. Weil sich aber ebensowenig wie bei der Oxydation des Acetaldehyds bei derjenigen des Formaldehyds ein Gas ausschied, so war das Entstehen von Ameisensäure, die von Eisenchlorid äußerst lebhaft zu Kohlendioxyd und Salzsäure oxydiert wird, recht unwahrscheinlich. Denn wenn auch Stufenreaktionen bei photochemischen Prozessen keine Seltenheit sind, so war doch nicht anzunehmen, daß die so leicht oxydierbare Ameisensäure so lange völlig unverändert bleiben sollte, bis aller Formaldehyd umgesetzt wäre.

Die Wahrscheinlichkeit ist daher größer, daß die Säuren nicht bei der Lichtreaktion entstehen, sondern daß sie sich erst bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes an der Luft bilden. Jedenfalls war es zweckmäßig, den Versuch zu wiederholen.

5 g Formaldehyd wurden zugleich mit 30 g Eisenchlorid in 140 g Wasser aufgelöst und einen Sommer über insoliert. Als das Rohr geöffnet wurde, enthielt es keinen Druck. Das Eisensalz wurde dann durch Natriumcarbonat ausgefällt und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Bei vorsichtigem Zugeben von Phenylhydrazin fiel zunächst ein gelber Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Smp. 174° aufwies und aus dem charakteristischen Phenylosazon des Glyoxals bestand. Nach reichlicherem Zugeben von Phenylhydrazin schied sich das weiße Phenylhydrazon des unveränderten Formaldehydes aus. Formaldehyd wird also durch

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 222 (1905).

Eisenchlorid nicht direkt oxydiert, sondern zunächst im Sinne der von Pribram und Franke[1]) aufgestellten Gleichung:

$$2\,HCHO = CH_2(OH).CHO$$

zu Glykolaldehyd polymerisiert, der dann durch Oxydation in Glyoxal übergeht.

Das unter denselben Versuchsbedingungen entstehende Oxydationsprodukt des Acetaldehyds konnte noch nicht festgestellt werden. Wahrscheinlich geht auch bei dieser Reaktion der Oxydation eine Polymerisation voraus.

In der oben erwähnten Abhandlung zeigte sich weiterhin, daß primäre Alkohole durch Eisenchlorid in Aldehyde, sekundäre in Ketone verwandelt werden. Von der Insolation der Auflösung von Eisenchlorid in absolutem tertiärem Amylalkohol wurde deshalb Abstand genommen, weil sich Wasser abspaltete, und Amylen gebildet wurde. Da aber diese Wirkung in wäßriger Emulsion nicht eintritt, so ist auf diese Weise die Oxydation eines tertiären Alkohols mit Eisenchlorid ausführbar.

5 ccm Amylenhydrat und 30 g krystallisiertes Eisenchlorid wurden in 120 ccm Wasser aufgelöst und die Lösung einen Sommer hindurch belichtet. Als die gelbe Farbe verschwunden war, wurde das Rohr geöffnet. Es war kein Druck vorhanden. Das Destillat der Lösung gab mit einer ammoniakalischen Lösung von Nitroprussidnatrium eine violette Färbung, die beim Erhitzen verschwand und beim Erkalten wiederkehrte, und die für Aceton charakteristisch ist. Außerdem reduzierte das Destillat ammoniakalische Silberoxydlösung, wobei ein Silberspiegel gebildet wurde. Der einzige Aldehyd, der außer Formaldehyd, dessen Abwesenheit nachgewiesen wurde, in Frage kommt, ist Acetaldehyd. Die Oxydation verläuft demnach folgendermaßen:

$$(CH_3)_2C(OH).C_2H_5 + H_2O + 2\,Fe_2Cl_6 = (CH_3)_2CO + C_2H_4O + 4\,FeCl_2 + 4\,HCl.$$

Fettsäuren werden von Eisenchlorid entweder gar nicht, oder nur äußerst langsam angegriffen. Dagegen erleiden zweibasische Carbonsäuren tiefgreifende Zersetzung.

6 g Bernsteinsäure und 27 g Eisenchlorid wurden in 150 g Wasser aufgelöst und die Lösung einen Sommer über belichtet. Als das Rohr geöffnet wurde, zeigte sich starker Druck. Das Gas, welches viel Kohlensäure enthielt, besaß den charakteristischen Geruch des Äthylchlorids und brannte, nachdem es von der Kohlensäure durch Absorption in Kalilauge befreit worden war, mit grüner Flamme.

---

[1]) Ber. 44, 1035 (1911).

Die in dem Rohr zurückgebliebene Flüssigkeit, die nach Propionsäure roch, wurde destilliert. Das Destillat reduzierte ammoniakalische Silberlösung und gab mit alkalischer Jodlösung Jodoform, enthielt also einen Aldehyd, der die Gruppe CH_3CO besitzt. Formaldehyd war nicht nachweisbar.

Man kann demnach die Veränderung, welche die Bernsteinsäure erleidet, folgendermaßen beschreiben: Ein Teil geht unter Abgabe von Kohlendioxyd im Sinne der bekannten Gleichung in Propionsäure über. Ein anderer Teil wird in der Weise oxydiert, daß Kohlensäure abgespalten und Äthylchlorid gebildet wird:

$$\begin{matrix} CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{matrix} + Fe_2Cl_6 = 2\,CO_2 + 2\,FeCl_2 + C_2H_5Cl + HCl.$$

Ein Teil des Chlorids wird zu Alkohol verseift und dieser zu Aldehyd oxydiert.

Der Bernsteinsäure völlig analog verhielt sich die Brenzweinsäure.

7 g dieser Säure wurden mit 27 g Eisenchlorid und 150 ccm Wasser einen Sommer hindurch insoliert. In der entfärbten Lösung schwammen ölige Tropfen. Beim Öffnen des Rohres entwichen reichliche Mengen von Kohlensäure. Die Öltropfen wurden sorgsam von der Flüssigkeit getrennt. Ihr Siedepunkt lag bei etwa 40°. Da nur sehr wenig Substanz vorhanden war, so wurde sie in rohem Zustande analysiert.

0,2175 g Substanz gaben, mit Salpetersäure und Silbernitrat erhitzt, 0,3805 g AgCl.

Ber. für C_3H_7Cl: Cl 45,22 Gef.: Cl 43,21 %.

Der Fehlbetrag an Chlor erklärt sich aus der mangelnden Reinheit der Substanz. Jedenfalls ist der Schluß berechtigt, daß es sich um ein Propylchlorid handelt. Läge Isopropylchlorid vor, so müßte man in der Flüssigkeit Aceton finden, was nicht gelang. Wohl aber war in dem Destillat eine Substanz vorhanden, die ammoniakalische Silberlösung reduzierte und mit Jod und Natronlauge Jodoform lieferte, also zweifellos ein Aldehyd war. Außerdem roch die Flüssigkeit, wie zu erwarten war, intensiv nach Buttersäure.

Wir haben es auch bei dieser Reaktion nicht nur mit einer Photolyse der Brenzweinsäure unter Bildung von Buttersäure zu tun, sondern auch mit einer Oxydation im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH.CH_3.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{matrix} + Fe_2Cl_6 = 2\,CO_2 + 2\,FeCl_2 + \begin{matrix} CH_2.CH_3 \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + HCl.$$

Das so entstehende normale Propylchlorid wird zu dem Alkohol verseift, der dann zu Propylaldehyd oxydiert wird.

II. Oxydationswirkungen des Eisennitrats.

Da Eisenchlorid nur dehydrieren kann, so lag es nahe, zu untersuchen in welcher Weise Oxydationsmittel, die Sauerstoff abgeben, auf wasserlösliche organische Substanzen einwirken. Als ein solches Oxydationsmittel kam zunächst Ferrinitrat[1]) in Betracht. Wenn man aber dieses Salz in neutraler Lösung verwendet, so scheidet sich nach kurzer Zeit alles Eisen in Form eines basischen Salzes aus, so daß die Oxydationswirkung aufhört. Es ist daher zweckmäßiger, in salpetersaurer Lösung zu arbeiten, damit sich das Nitrat immer wieder regenerieren kann. Dann wirkt das Eisensalz nur als Übertragungskatalysator. Dabei aber ergibt sich die Frage, ob nicht Salpetersäure allein auch mit genügender Geschwindigkeit oxydiere, das Eisensalz also überflüssig sei.

Ein Vorversuch zeigte, daß aus einer Lösung von 5 g Oxalsäure in 100 ccm 2-normaler Salpetersäure, die sich in einem Erlenmeyerkolben 3 cm von der Quecksilberlampe entfernt befanden, in drei Stunden 3 ccm Gas entwickelt wurden, während sich aus einer mit dieser identischen Lösung, die aber mit 1 g krystallisierten Eisennitrats versetzt worden war, in derselben Zeit unter denselben Versuchsbedingungen 120 ccm Gas entwickeln.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß zwar reine verdünnte Salpetersäure auch photochemisch zu oxydieren vermag, daß aber Ferrinitrat diese Reaktion außerordentlich beschleunigt. Es ist also zweckmäßig, zu der Lösung immer etwas Ferrinitrat hinzuzugeben.

Schon früher wurde gezeigt, daß bei der Oxydation wasserlöslicher organischer Stoffe mit Salpetersäure zahlreiche Oxydationsprodukte nebeneinander auftreten. Es galt nun festzustellen, welches dabei das Hauptprodukt ist und welche Reaktionen als Nebenreaktionen aufzufassen sind

Man muß allerdings berücksichtigen, daß alle in Betracht kommenden Zwischenprodukte selbst leicht von dem Oxydationsgemische angegriffen oder daß sie in anderer Weise photochemisch zersetzt werden. Aldehyde und Ketone werden zu Säuren oxydiert, Säuren, besonders Ketonsäuren, spalten Kohlendioxyd ab usw. Es ist also nicht anzunehmen, daß sich die Zwischenprodukte stark anhäufen werden. Die charakteristischen unter ihnen, wie Formaldehyd, Glyoxal, Glyoxylsäure, Blausäure usw., sind aber leicht trotz der geringen Konzentration nachzuweisen.

Wenn sich nun bei einer solchen Stufenreaktion Gase entwickeln, so werden diese im allgemeinen eine Zusammensetzung

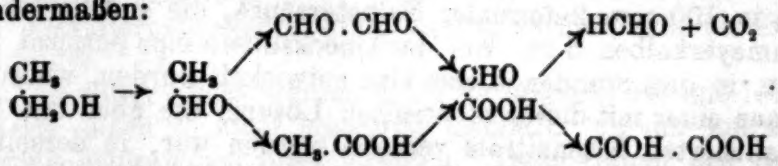
[1]) Dies. Journ. 84, 324 (1911).

haben, die mit der Reaktionsstufe wechselt. Man ist also in der Lage, aus der Zusammensetzung des zuerst entwickelten Gasgemisches einen Schluß auf die Anfangsreaktion zu tun. Im folgenden soll das Ergebnis einer solchen Versuchsreihe mitgeteilt werden.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß 5 g der zu oxydierenden Substanz zugleich mit 2 g Ferrinitrat in 150 ccm 2-normaler Salpetersäure aufgelöst und mit dem Lichte der Quecksilberlampe oder der Sonne belichtet wurden. Das entweichende Gas wurde aufgefangen und nach den Methoden der technischen Gasanalyse untersucht.

Äthylalkohol.

Die qualitative Untersuchung des Reaktionsgemisches ergab die Anwesenheit von Acetaldehyd, Formaldehyd, Essigsäure, Glyoxal und Glyoxylsäure. Die Oxydation verläuft also folgendermaßen:



Außerdem deutet die weinrote Färbung auf die Entstehung von acethydroxamsaurem Eisen hin.

Das entweichende Gas trübte Barytwasser, es war also kohlensäurehaltig.

Von 24,2 ccm Gas absorbierte KOH 0,6 ccm = 2,5 % CO_2. Der Rest brachte einen glimmenden Span zum Brennen.

12,4 ccm, mit 20 ccm H_2 gemischt explodiert, gab 12,2 ccm Kontraktion = 95,96 % N_2O.

Da demnach das Gas in der Hauptsache aus Stickoxydul bestand, dem nur wenig Kohlendioxyd beigemischt war, so verläuft die erste Stufe der Oxydation nach folgender Gleichung:

$$4\,CH_3.CH_2OH + 2\,HNO_3 = 4\,CH_3.CHO + N_2O + 5\,H_2O.$$

Aceton.

Das Reaktionsgemisch enthielt nach lange andauernder Belichtung Essigsäure, Blausäure und Formaldehyd. Auch in dem entweichenden Gase waren die beiden letzten Substanzen in Spuren vorhanden, sie wurden bei der Analyse vernachlässigt.

I. Von 21,4 ccm absorbierte KOH 11,0 ccm = 51,4 % CO_2.

Der Rest, 10,4 ccm, mit 19,6 ccm H_2 gemischt explodiert, gab 10,0 ccm Kontraktion = 46,7 % N_2O.

II. Von 30,5 ccm absorbierte KOH 14,5 ccm = 47,5 % CO_2.

Der Rest, 16,0 ccm, mit 29,4 ccm H_2 gemischt explodiert, gab 15,4 ccm Kontraktion = 50,5 % N_2O.

Das Verhältnis von Kohlendioxyd zu Stickoxydul war also nahezu gleich 1 : 1. Die Gleichung der Hauptreaktion ist demnach folgende:

$$CH_3.CO.CH_3 + 2\,HNO_3 = CH_3.COOH + CO_2 + N_2O + 2\,H_2O.$$

Malonsäure.

In dem Reaktionsgemisch war Formaldehyd in reichlichen Mengen nachweisbar. Das Gas bestand aus Kohlendioxyd und Stickoxydul.

I. Von 53,4 ccm absorbierte KOH 43,0 ccm = 80,5 % CO_2.
Der Rest, 10,4 ccm, mit 20,2 ccm gemischt explodiert, gab 10,2 ccm Kontraktion = 19,1 % N_2O.

II. Von 50,0 ccm absorbierte KOH 40,2 ccm = 80,4 % CO_2.
Der Rest, 9,8 ccm, mit 16,4 ccm H_2 gemischt explodiert, gab 9,6 ccm Kontraktion = 19,2 ccm N_2O.

Die Gleichung:

$$2\,CH_2(COOH)_2 + 2\,HNO_2 = 2\,HCHO + 4\,CO_2 + N_2O + 3\,H_2O$$

verlangt 80,0 % CO_2 und 20,0 % N_2O.

Bernsteinsäure.

In dem Reaktionsgemische waren Oxalsäure, Blausäure und Formaldehyd nachweisbar. Die Oxydation verlief sehr langsam, das Gasgemisch wurde nicht untersucht.

Äpfelsäure.

Die Flüssigkeit enthielt keine Blausäure. In großen Mengen war dagegen Glyoxal nachweisbar. Das Gas enthielt Kohlendioxyd und Stickoxydul.

Von 19,0 ccm absorbierte KOH 13,5 ccm = 71,0 % CO_2.
Der Rest, 5,5 ccm, mit 10 ccm H_2 gemischt explodiert, gab 5,4 ccm Kontraktion = 28,2 % N_2O.

Gemäß der Gleichung:

$$4\,C_4H_6O_5 + 6\,HNO_3 = 8\,CO_2 + 3\,N_2O + 4\,CHO.CHO + 11\,H_2O$$

müßte das Gemisch aus 72,7 % CO_2 und 27,3 % N_2O bestehen.

Man kann also vermuten, daß die Oxydation teilweise weiter als bis zum Glyoxal geht, wenn auch die Oxydationsprodukte nicht nachweisbar waren.

Weinsäure.

Abweichend von der Äpfelsäure lieferte die Weinsäure kein Glyoxal, wohl aber Oxalsäure. Das Gas enthielt Kohlendioxyd und Stickoxydul.

I. Von 52,6 ccm absorbierte KOH 36,4 ccm = 69,2 % CO_2.
Der Rest, 16,2 ccm, mit 22 ccm H_2O gemischt explodiert, gab 16,2 ccm Kontraktion = 30,8 % N_2O.

II. Von 22,4 ccm absorbierte KOH 15,2 ccm = 67,9 % CO_2.
Der Rest, 7,2 ccm, mit 10 ccm H_2 gemischt explodiert, gab 7,1 ccm Kontraktion = 31,7 % N_2O.

Die Gleichung:

$$C_4H_6O_6 + 2\,HNO_3 = 2\,CO_2 + N_2O + C_2H_2O_4 + 3\,H_2O$$

verlangt ein Gasgemisch, das 66,7 % CO_2 und 33,3 % N_2O enthält.

Zitronensäure.

Die Reaktionsflüssigkeit enthielt Aceton, Essigsäure, Blausäure und Formaldehyd.

Das Gas bestand in der Hauptsache aus Kohlendioxyd und Stickoxydul.

Von 22,2 ccm absorbierte KOH 17,9 ccm = 80,3 % CO_2.
Der Rest, 4,4 ccm, mit 8,2 ccm H_2 gemischt explodiert, gab 4,2 ccm Kontraktion = 18,0 % N_2O.

Bei der großen Zahl von Nebenreaktionen, die bei der Oxydation der Zitronensäure nebeneinander verlaufen, ist es schwierig, eine allgemeine Gleichung aufzustellen. Die einzelnen Etappen sind folgende:

$$\begin{array}{lll} CH_2.COOH & CH_2.COOH & CH_3 \\ C(OH).COOH \rightarrow & CO & \rightarrow CO \\ CH_2.COOH & CH_2.COOH & CH_3 \end{array} \begin{array}{l} \nearrow CH_3.COOH + HCN (+ HCHO) \\ \\ \searrow CH_3.COOH + CO_2. \end{array}$$

Über die Mengenverhältnisse soll später berichtet werden.

Nicht immer wird die Salpetersäure zu Stickoxydul reduziert. Bei manchen organischen Säuren geht die Reduktion weiter bis zur Bildung von Stickstoff. Leicht erklärlich ist das Auftreten von Stickstoff bei Anwendung von Aminosäuren.

Aminoessigsäure.

In dem Reaktionsgemisch waren Glyoxylsäure und Formaldehyd nachweisbar. Das entweichende Gas bestand aus Kohlendioxyd und Stickstoff.

Von 21,4 ccm absorbierte KOH 4 ccm = 18,7 % CO_2.
Der Rest, 81,3 %, bestand aus Stickstoff.

Den Verlauf der Reaktion kann man durch folgende Gleichungen beschreiben:

$$CH_2(NH_2).COOH + H_2O = CH_2(OH).COOH + NH_3,$$
$$CH_2(OH).COOH + HNO_3 = CHO.COOH + HNO_2,$$
$$CH_2(NH_2).COOH + HNO_2 = CH_2(OH).COOH + H_2O + N_2,$$
$$CHO.COOH = HCHO + CO_2.$$

Aber auch andere Säuren, die keine Aminogruppen enthalten, vermögen Salpetersäure zu Stickstoff zu reduzieren. Dazu gehören besonders drei in den Pflanzen häufig vorkommende Säuren, nämlich Mandelsäure, Oxalsäure und Ameisensäure.

Mandelsäure.

Das Reaktionsgemisch enthielt reichliche Mengen von Benzaldehyd. Das Gas bestand aus Kohlendioxyd und Stickstoff.

I. Von 17,6 ccm absorbierte KOH 14,4 ccm = 81,8 % CO_2.
Der Rest, 3,2 ccm, = 18,2 % N_2.

II. Von 37,6 ccm absorbierte KOH 31,1 ccm = 82,4 % CO_2.
Der Rest, 6,5 ccm, = 17,6 % N_2.

Die Gleichung:

$$5\,C_6H_5.CH(OH).COOH + 2\,HNO_3 = 5\,CO_2 + N_2 + 5\,C_6H_5.CHO$$

verlangt 83,3 % CO_2 und 16,7 % N_2.

Aus der Tatsache, daß verhältnismäßig zu viel Stickstoff gebildet wird, kann man schließen, daß ein geringer Teil des Benzaldehyds zu Benzoesäure weiteroxydiert wird.

Durch besonders starke Reduktionswirkungen zeichnen sich Ameisensäure und Oxalsäure aus, was von großer Bedeutung für die Pflanzenphysiologie ist. Wenn man das Gemisch gut kühlt, so verläuft im Anfang die Reaktion langsam, und das entweichende Gas besteht fast ausschließlich aus Stickstoff und Kohlendioxyd. Nach längerer Einwirkung des Lichtes, besonders bei höheren Temperaturen, wird die Reaktion stürmisch, und dem Stickstoff mischen sich Stickoxydul und Stickoxyd bei.

Ameisensäure.

Das bei Beginn der Reaktion entwickelte Gas wurde untersucht.

I. Von 52,6 ccm absorbierte KOH 45,6 ccm = 86,7 % CO_2.
Der Rest, 7,0 ccm, = 13,3 % N_2.

II. Von 45,4 ccm absorbierte KOH 39,0 ccm = 85,9 % CO_2.
Der Rest, 6,4 ccm, = 14,1 % N_2.

Verliefe die Reaktion vollständig im Sinne der Gleichung

$$5\,HCOOH + 2\,HNO_3 = 5\,CO_2 + N_2 + 6\,H_2O,$$

so müßte das Gas 83,3 % CO_2 und 16,7 % N_2 enthalten.

Oxalsäure.

Das im Anfang der Reaktion entweichende Gas wurde untersucht.

I. Von 94,2 ccm absorbierte KOH 87,0 ccm = 92,3 % CO_2.
Der Rest, 7,2 ccm, = 7,7 % N_2.

II. Von 98,6 ccm absorbierte KOH 91,4 ccm = 92,7 % CO_2.
Der Rest, 7,2 ccm, = 7,3 % N_2.

Für den Reaktionsverlauf

$$5\,C_2H_2O_4 + 2\,HNO_3 = 10\,CO_2 + N_2 + 6\,H_2O$$

berechnen sich 90,9 % CO_2 und 9,1 % N_2.

Sowohl bei der Oxydation der Ameisensäure als auch derjenigen der Oxalsäure entsteht demnach weniger Stickstoff, als man nach der Gleichung erwarten sollte. Man kann also vermuten, daß ein Teil der Salpetersäure noch weiter reduziert wird, indem Hydroxylamin oder Ammoniak entsteht.

Aus der mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemachten Flüssigkeit entwickelte sich tatsächlich ein alkalisches Destillat, das mit Fehlingscher Lösung einen orangefarbigen Niederschlag gab, also Ammoniak enthielt.

Durch Oxalsäure oder Ameisensäure wird also Salpetersäure im Sonnenlicht in ähnlicher Weise reduziert wie durch naszierenden Wasserstoff, indem Stickoxyde, Stickstoff und Ammoniak gebildet werden können. Da nun diese beiden Säuren

in den Pflanzen häufig vorkommen[1]), so kann man wohl vermuten, daß sie an der Nitratreduktion, ohne welche die Bildung von Aminosäuren nicht möglich ist, in hohem Maße beteiligt sind.

Das Ammoniumnitrat ist aber auch in wäßriger Lösung im Lichte unbeständig. Ferrinitrat beschleunigt seine Zersetzung, überschüssige Salpetersäure scheint sie zu hemmen.

Da unter den Stoffwechselprodukten der Pflanzen wohl Stickstoff, aber kein Stickoxydul aufgefunden worden ist, so muß dieses, wenn es in den Pflanzen entsteht, noch weitergehende Zersetzung erleiden, deren Natur noch nicht geklärt ist.

III. Wirkung anderer Oxydationsmittel.

Wie aus den oben angeführten Beispielen hervorgeht, gelangt man bei der Oxydation organischer Säuren mit verdünnter Salpetersäure im Sonnenlichte stets zu Aldehyden oder Ketonen. Die Reaktion scheint so zu verlaufen, daß sich zunächst Ketonsäuren bilden, die bei der Photolyse Kohlendioxyd abspalten.

Dieselben Resultate wie mit Salpetersäure erhält man auch mit Bichromatlösung. Verdünnte Essigsäure z. B., die mit Kaliumbichromat versetzt war, wurde einen Sommer über belichtet, bis die Lösung dunkelbraun geworden war. Das Rohr enthielt starken Druck von Kohlendioxyd. In dem Destillat waren reichliche Mengen Formaldehyd nachweisbar. Mit Phenylhydrazin entstand ein gelber, in Natronlauge unlöslicher Niederschlag, der aus dem Phenylhydrazon des Glyoxals bestand. Dieses kann nur bei der Oxydation des Formaldehyds entstanden sein.

Eigenartiger sind die Reaktionen, die auftreten, wenn man bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Uranylsalze als Katalysatoren verwendet. Dann wird die Oxydation mit der Spaltung, welche die Säuren unter dem Einflusse der Uranylsalze erleiden[2]), kombiniert. Die aus dem Gemisch entweichenden Gase haben daher eine andere Zusammensetzung als diejenigen, welche man bei Verwendung von Ferrinitrat erhält. Bei der Oxalsäure wird die Oxydation so stark von der Spaltung überwogen, daß das Gasgemisch fast vollständig aus Kohlenoxyd und Kohlendioxyd besteht. Die Fortsetzung der Versuche verspricht noch interessante Ergebnisse.

Königsberg i. Pr., Chem. Laboratorium der Universität.

---

[1]) Das Vorkommen der Ameisensäure in den Hainbuchenblättern ist von Curtius und Franzen, Akad. Ber. Heidelberg 1 (1912) festgestellt worden.

[2]) Seekamp, Ann. Chem. 122, 113 (1862); 278, 373 (1893). — Wisbar, Ann. Chem. 262, 232 (1891).

Mitteilungen aus dem Laboratorium der Lehrkanzel für chemische Technologie organischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien.

Salze der Aminophenole mit zweibasischen Säuren;

von

Robert Medinger.

Bezugnehmend auf die Arbeit von W. Suida[1]) über die Salzbildung der drei Aminophenole mit Monocarbonsäuren oder Sulfonsäuren, erschien es von Interesse, die Salzbildung zwischen Aminophenolen und zweibasischen Säuren zu studieren. Derartige Salze sind außer dem Bitartrat[2]) des p-Aminophenols keine beschrieben. Zu den wenigen sonst bekannten Salzen der Aminophenole mit organischen Säuren gehört das Acetat des o- und p-Aminophenols[3]) und die Salze der Anthranilsäure, der m- und p-Aminobenzoesäure, der Benzoesäure, der Sulfanilsäure und der Ameisensäure, veröffentlicht von W. Suida.[1]) In dessen Arbeit wurde schon besonders auf das große Salzbildungsvermögen des o-Aminophenols gegenüber dem p- und m-Aminophenol hingewiesen.

Es wurde im allgemeinen bei der Salzbildung so vorgegangen, daß die Komponenten in molekularem Verhältnisse gemischt, mit heißem Wasser übergossen, durch kurzes Aufkochen gelöst und filtriert wurden. Im allgemeinen schieden sich die Salze beim Erkalten als schöne Krystalle ab; mit Ausnahme der Salze des m-Amidophenols. Diese sind in hohem Maße in Wasser löslich und scheiden sich bei sehr starkem Einengen des Lösungsmittels plötzlich als Krystallbrei ab, die ganze Mutterlauge in sich einschließend. Am besten erhielt ich diese Salze, indem ich einige Tropfen der konzentrierten Mutterlauge auf einem Uhrglase durch Ver-

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 233.

[2]) Beilstein, Handbuch, III. Aufl., II. Bd., S. 702.

[3]) Daselbst S. 702 bzw. 716.

dunsten auskrystallisieren ließ und mit den so erhaltenen Krystallen, welche auch die Mutterlauge eingeschlossen enthielten, die Lösung beimpfte und unter Rühren und Kratzen der Gefäßwände die Krystallisation vor sich gehen ließ. Dies war hauptsächlich bei den Weinsäure-, Äpfelsäure- und Bernsteinsäure-m-Amidophenolverbindungen notwendig. — Wo sich die Salze in wäßriger Lösung nicht bildeten, griff ich zu anderen Lösungsmitteln und fand das geeignetste im Aceton.

Die aus wäßriger Lösung gewonnenen Krystalle wurden mehrmals umkrystallisiert, meist aus Wasser; die Lösung der Salze des p-Aminophenols wurde auch mit Blutkohle gereinigt.

Nach den Erfahrungen, die W. Suida bei den Salzen der Amidophenole mit den einbasischen Säuren machte, wäre zwar anzunehmen gewesen, daß auch die Salze der zweibasischen Säuren mit Aminophenol wegen des schwach basischen Charakters des letzteren (hervorgerufen durch die (OH)-Gruppe) nicht sehr beständig sein würden, doch konnte eine Veränderung der in Wasser dargestellten Salze, mit Ausnahme der Salze der Phtalsäure, die beim Kochen in das Anilid bzw. in das Anil übergingen, nicht beobachtet werden. Die Salze wurden im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ und H_2SO_4 getrocknet. Einige Salze, welche starke Neigung zur Oxydation zeigten, wurden weiß erhalten, indem die Krystallisation in einem CO_2-Bad vor sich gehen gelassen und beim Trocknen ein schwacher CO_2-Strom durch den Exsiccator geleitet wurde

Weinsäure und Aminophenole.

A. o-Aminophenol.

Es wurden auf 1 Mol. Weinsäure 2 Mol. o-Aminophenol einwirken gelassen, die erhaltenen Krystalle aus H_2O und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildeten sich kleine weiße Nadeln vom Zers.-P. 211°.

1. 0,1655 g gaben 0,3160 g CO_2 und 0,0824 g H_2O.
2. 0,2080 g gaben 0,3992 g CO_2 und 0,1015 g H_2O.
   0,3414 g gaben 22,1 ccm N bei 16° und 756 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_8N_2$:	Gef.: 1.	2.	
C	52,15	52,1	52,3	%
H	5,49	5,58	5,44	„
N	7,61	7,60	—	„ .

Es bildete sich also das neutrale Salz. Alle Versuche, ein o-Bitartrat zu bekommen, waren erfolglos. Wenn o-Aminophenol und Weinsäure im Verhältnisse 1:1 in Wasser gekocht wurden, schied sich in den ersten Fraktionen neutrales weinsaures o-Aminophenol aus, während in der Mutterlauge freie Weinsäure zu finden war.

B. m-Aminophenol.

Es wurde 1 Mol. Weinsäure auf 1 Mol. m-Aminophenol einwirken gelassen. Das Salz, weiße Nadeln vom Zersetzungspunkt 175°, krystallisierte sehr schlecht aus.

1. 0,2142 g gaben 0,3641 g CO_2 und 0,0990 g H_2O.
2. 0,1958 g gaben 0,3330 g CO_2 und 0,0935 g H_2O.
   0,3101 g gaben 18,6 ccm N bei 19° und 754 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{13}O_7N$:	Gef.: 1.	2.
C	46,31	46,35	46,41 %
H	5,07	5,13	5,32 „
N	5,41	5,09	— „ .

Es ergab sich demnach ein Bitartrat. Es war nicht möglich, ein neutrales Salz darzustellen, alle Versuche in wäßriger Lösung führten zum sauren Salz neben m-Aminophenol.

C. p-Aminophenol.

Das Bitartrat wurde bereits von Hinsberg[1]) dargestellt. Ich versuchte nun auch das neutrale Salz zu gewinnen, welches mir auch einmal gelang. Ich ließ in eine Lösung von p-Aminophenol in Aceton, welche ich am Rückflußkühler längere Zeit zum Kochen erhitzte, nach und nach im Vakuumexsiccator getrocknete kleine Krystalle von Weinsäure einfallen, bis die zugegebene Weinsäure zum Aminophenol im Verhältnis 1:2 war. Dann kochte ich noch einen Tag lang. Es schied sich ein löslicher Körper aus, dessen Verbrennung die Formel $C_{16}H_{20}O_8N_2$ ergab.

1. 0,2911 g gaben 0,5542 g CO_2 und 0,0361 g H_2O.
2. 0,2021 g gaben 0,3836 g CO_2 und 0,0991 g H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_8N_2$:	Gef.: 1.	2.
C	52,15	51,93	51,80 %
H	5,49	5,26	5,47 „ .

Zers.-P. 220°.

[1]) Ann. Chem. 305, 288.

Weitere Versuche, dieses neutrale Salz nochmals darzustellen, blieben erfolglos und ich bekam stets nur ein Gemisch von saurem und neutralem Salze, woraus ich schließe, daß sich das neutrale Salz nur unter bestimmten Bedingungen, die hauptsächlich von der Konzentration des Lösungsmittels abzuhängen scheinen, bildet.

Beim Erhitzen verwandelten sich diese Salze unter H_2O-Austritt zu Anilen bzw. Aniliden. Es war nun interessant zu konstatieren, ob der scheinbare Schmelzpunkt der Salze ein Zersetzungspunkt oder der Schmelzpunkt des betreffenden Anils oder Anilids ist. — Zu diesem Zwecke wurde das p-Oxy-Tartranil der Weinsäure dargestellt. Es wurde das p-Amidophenolbitartrat im langsamen CO_2-Strome einer Temperatur von 180°—200° längere Zeit ausgesetzt. Bei 160° begann der Austritt von H_2O und es bildete sich neben Verkohlungsprodukten das Oxy-Tartranil. Das Reaktionsprodukt wurde mit Aceton gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet kleine, feine, weiße asbestähnliche Nädelchen vom Smp. über 250°.

1. 0,2020 g gaben 0,3990 g CO_2 und 0,0745 g H_2O.
2. 0,2408 g gaben 0,4776 g CO_2 und 0,0886 g H_2O.
   0,3510 g gaben 18,8 ccm N bei 20° und 758 mm.

	Ber. für $C_{10}H_9O_5N$:	Gef.: 1.	2.
C	53,79	53,8	54,09 %
H	4,07	4,11	4,07 „
N	6,28	6,22	— „ .

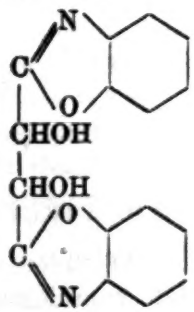
Da der Schmelzpunkt des so erhaltenen Tartraniles über 250° liegt, während der des p-Aminophenolbitartrates 216° ist, haben wir bei den Salzen nicht einen Schmelzpunkt, sondern einen Zersetzungspunkt vorliegen.

Angaben über Tartranile fand ich in den Annalen[1]) von A. E. Arppe. Dieser bildete aus Weinsäure und Anilin ein Salz (Bitartrat), welches er einer Temperatur von 130°—140° aussetzte. Es bildete sich so unter Wasseraustritt sowohl das Tartranil, als auch das Tartranilid, während beim p-Aminophenolbitartrat nur das Oxy-Tartranil entstand. A. E. Arppe kocht das Gemisch von Tartranil und Tartranilid in Wasser,

[1]) Ann. Chem. 93, 352.

wodurch er die Trennung beider Salze durch die verschiedene Löslichkeit durchführt. Das Oxytartranil aber ist sehr empfindlich gegen Wasser und verwandelt sich beim Kochen unter Wasseraufnahme wieder in das Salz zurück. Dies kann man außer aus der Analyse von längere Zeit gekochten Oxytartranil, auch leicht aus folgendem Versuch erkennen. Die Salze reagieren alle sauer, während die Tartranile neutral reagieren. Versetzt man eine wäßrige Lösung von Oxytartranil mit Lackmus als Indikator und kocht, so schlägt die neutrale Färbung der Lösung binnen einigen Minuten in die rote um.

Das neutrale o-Aminophenolweinsäuresalz gab, sechs Stunden lang auf 180° im CO_2-Strome erhitzt, 4 Mol. Wasser ab. Wir erhalten daher einen Körper folgender Konstitutionsformel,



also ein Oxazol.

Äpfelsäure und Aminophenole.

A. o-Aminophenol.

Es konnte weder ein saures, noch ein neutrales Salz des o-Aminophenols mit Äpfelsäure erhalten werden. Wurde in wäßriger Lösung gearbeitet, so schied sich immer neben dunkelbraunen Flocken (einem Oxydationsprodukt des o-Aminophenols) o-Aminophenol selbst aus, desgleichen wenn in einer Äthyl- oder Methylalkohollösung gearbeitet wurde. Bei einem Versuch in einer Acetonlösung zeigten sich anfangs kleine weiße Krystalle, die als Äpfelsäure identifiziert wurden; bei weiterem Einengen verharzte die ganze Reaktionsmasse zu einem schwarzen dicken Öle. Auch in anderen Lösungsmitteln, wie neutralem Essigäther, einer Mischung von Aceton und Alkohol (1:1), konnte kein Salz der Äpfelsäure mit o-Aminophenol erhalten werden.

Selbst wenn man in eine Acetonlösung von o-Aminophenol und Äpfelsäure langsam Petroleumäther einfließen ließ (wobei sich anfangs eine seidenartige Trübung bildete, welche sich später in Form von öligen Tropfen absetzte), gelang es nicht, ein Salz darzustellen.

B. m-Aminophenol.

Es bildete sich nur saures Salz, welches wegen seiner hohen Löslichkeit in Wasser sehr schlecht auskrystallisiert. Im Vakuumexsiccator setzte sich das Salz als fester Stein, ähnlich wie Weinstein am Boden ab. Der Zersetzungspunkt lag bei 111°.

1. 0,2562 g gaben 0,4688 g CO_2 und 0,1250 g H_2O.
2. 0,2111 g gaben 0,3828 g CO_2 und 0,1022 g H_2O.
   0,4222 g gaben 19,4 ccm N bei 17° und 762 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{13}O_6N$:	Gef.: 1.	2.
C	49,36	49,90	49,47 %
H	5,39	5,42	5,62 „
N	5,76	5,42	— „ .

C. p-Aminophenol.

p-Aminophenol und Äpfelsäure bildeten nur das saure Salz in körnigen Krystallen vom Zers.-P. 115°.

1. 0,2282 g gaben 0,4125 g CO_2 und 0,1176 g H_2O.
2. 0,1926 g gaben 0,3479 g CO_2 und 0,0953 g H_2O.
   0,3210 g gaben 15,5 ccm N bei 20° und 753 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{13}O_6N$:	Gef.: 1.	2.
C	49,36	49,49	49,26 %
H	5,39	5,71	5,51 „
N	5,76	5,57	— „ .

Bernsteinsäureaminophenole.

A. o-Aminophenol.

Nachdem die Salzbildung der Bernsteinsäure, wie wir später sehen werden, mit p- und m-Aminophenol in wäßriger Lösung glatt zu sauren Salzen führte, war es anzunehmen, daß das o-Aminophenol, das wie schon anfangs erwähnt, im allgemeinen von den drei Aminophenolen die größte Fähigkeit hat, Salze zu bilden, in wäßriger Lösung sich mit Bernsteinsäure leicht zum neutralen Succinat verbinden würde. Dies

war aber nicht der Fall. Es wurden sowohl die Konzentrationen des Lösungsmittels und der einzelnen Komponenten, als auch die Reaktionsdauer in einer Reihe von Versuchen verändert, doch erhielt ich überhaupt nie ein Salz, weder ein neutrales, noch ein saueres. Es wurden z. B. 1 Mol. Bernsteinsäure und 2 Mol. o-Aminophenol in H_2O gekocht, abfiltriert und auskühlen gelassen. In der ersten Krystall-Fraktion schieden sich bräunliche Blättchen vom Smp. 170° ab, welche durch die Verbrennung (C 66,2 %, H 6,57 %) und den Schmelzpunkt als o-Amino-Phenol (C 66,0 %, H 6,47 %, Smp. 170°) identifiziert wurden. — In der zweiten Fraktion wurde ein Gemisch von o-Aminophenol und Bernsteinsäure gefunden, welches je nach der Konzentration verschieden war.

Die Verbrennungsresultate schwankten zwischen C 59,1 % und H 5,55 % bis C 62 % und H 6,12 %, die Schmelzpunkte zwischen 137° bis 145°. Nachdem keine konstanten Schmelzpunkte zu erhalten waren und die Verbrennungsresultate zwischen Aminophenol (C = 66,0 %, H = 6,57 %) und Bernsteinsäure (C = 41,0 %, H = 5,13 %) lagen und durch Berechnung zu keiner Formel führten, war die Annahme wohl berechtigt, daß es sich hier um ein Gemisch handle.

Wurde dieses umkrystallisiert, so näherte sich bei jeder Umkrystallisation der C-Gehalt der Krystalle 66 %, dem C-Gehalte von Aminophenol, der nach dreimaligem Umkrystallisieren auch erreicht wurde, desgleichen stieg der Schmelzpunkt mit dem jemaligen Umkrystallisieren, bis er bei der dritten Krystallisation 170° erreichte.

Es gelang aber, in einer Acetonlösung ein neutrales bernsteinsaures o-Aminophenol darzustellen. Bernsteinsäure und o-Aminophenol wurden im Verhältnisse 1 : 2 in Aceton zwei Minuten lang gekocht, die Lösung filtriert und auskrystallisieren gelassen. Es schied sich ein Salz vom Zers.-P. 144° ab.

1. 0,1958 g gaben 0,4067 g CO_2 und 0,1030 g H_2O.
2. 0,2431 g gaben 0,5071 g CO_2 und 0,1331 g H_2O.
   0,2272 g gaben 16,1 ccm N bei 17° und 760 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_6N_2$:	Gef.: 1.	2.
C	57,11	56,65	56,89 %
H	6,00	5,86	6,09 „
N	8,33	8,26	— „ .

Dieses Salz zerlegte sich beim Umkrystallisieren aus Wasser oder aus Alkohol, indem sich dann stets zuerst Krystalle von Aminophenol ausschieden. — Das neutrale Salz ist

also weder in Wasser, noch in wasserhaltigem Alkohol beständig. — Die Bildung eines sauren bernsteinsauren o-Aminophenols konnte nie beobachtet werden.

B. m-Aminophenol.

Es bildete sich hier stets ein Salz vom Zers.-P. 155°, welches durch die Verbrennung als saures Salz erkannt wurde.

1. 0,2427 g gaben 0,4711 g CO_2 und 0,1262 g H_2O.
2. 0,1612 g gaben 0,3122 g CO_2 und 0,0841 g H_2O.
   0,4311 g gaben 22,4 ccm N bei 17° und 744 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{13}O_5N$:	Gef.: 1.	2.
C	52,88	52,94	52,82 %
H	5,73	5,77	5,80 „
N	6,17	5,99	— „ .

A. p-Aminophenol.

Ein neutrales Salz konnte nicht erhalten werden. Es bildeten sich stets in wäßriger Lösung braune Blättchen des sauren Salzes vom Zers.-P. 151°.

1. 0,2526 g gaben 0,4947 g CO_2 und 0,1335 g H_2O.
2. 0,1816 g gaben 0,2544 g CO_2 und 0,0715 g H_2O.
   0,3633 g gaben 19,3 ccm N bei 18° und 757 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{13}O_5N$:	Gef.: 1.	2.
C	52,88	53,30	52,73 %
H	5,73	5,87	5,92 „
N	6,17	6,21	— „ .

Oxalsäureaminophenole.

A. o-Aminophenol.

Aus wäßriger Lösung konnte nur das neutrale Salz erhalten werden. Helle nadelförmige Blättchen vom Zers.-P. 167,5°. Dasselbe Salz erhielt man sofort rein, wenn man in eine Acetonlösung von o-Aminophenol eine Acetonlösung von Oxalsäure goß. Es entstand sofort ein weißer Niederschlag von neutralem Salz.

1. 0,2101 g gaben 0,4190 g CO_2 uud 0,1014 g H_2O.
2. 0,1389 g gaben 0,2775 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.
   0,4804 g gaben 35 ccm N bei 19° und 750 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_6N_2$:	Gef.: 1.	2.
C	54,51	54,39	54,48 %
H	5,24	5,36	5,27 „
N	9,09	9,00	— „ .

B. m-Aminophenol.

Oxalsäure war die einzige von den von mir untersuchten zweibasischen Säuren, die sowohl ein saures, als auch ein neutrales Salz in wäßriger Lösung mit m-Aminophenol gab, je nach den molekularen Mengen der zur Reaktion verwendeten Substanzen.

1. Bioxalat. Zersetzungspunkt 176°.

0,2652 g gaben 0,4642 g CO_2 und 0,1076 g H_2O.
0,3510 g gaben 21,4 ccm N bei 20° und 748 mm.

	Ber. für $C_8H_9O_5N$:	Gef.:
C	48,21	47,84 %
H	4,57	4,51 „
N	7,03	6,99 „ .

2. Neutrales Salz. Zersetzungspunkt 180°.

0,1640 g gaben 0,3278 g CO_2 und 0,0752 g H_2O.
0,4170 g gaben 32,4 ccm N bei 17° und 746 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_6N_2$:	Gef.:
C	54,51	54,66 %
H	5,24	5,09 „
N	9,09	9,0 „ .

C. p-Aminophenol.

Hier bildete sich wieder sowohl das Bioxalat, als auch das neutrale Salz.

1. Zur Darstellung des Bioxalats wurde Oxalsäure mit p-Aminophenol (1 Mol:1 Mol.) mit Wasser gekocht und die Lösung mit Blutkohle gereinigt. Es ergaben sich weiße körnige Krystalle (mit einem Stich ins Violette) vom Zersetzungspunkt 220°.

1. 0,2088 g gaben 0,3660 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.
2. 0,1841 g gaben 0,3249 g CO_2 und 0,0772 g H_2O.
   0,3814 g gaben 23,4 ccm N bei 17° und 741 mm.

	Ber. für $C_8H_9O_5N$:	Gef.: 1.	2.
C	48,21	47,85	48,10 %
H	4,57	4,51	4,66 „
N	7,03	7,05	— „ .

2. Zur Darstellung des neutralen Salzes wurde p-Aminophenol mit Oxalsäure (2 Mol.: 1 Mol.) in H_2O gekocht. Es ergaben sich feine seidenglänzende Nadeln vom Zersetzungspunkt 290°.

1. 0,1536 g gaben 0,3091 g CO_2 und 0,0742 g H_2O.
2. 0,1846 g gaben 0,3680 g CO_2 und 0,0868 g H_2O.
   0,5410 g gaben 42,9 ccm N bei 17° und 746 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_6N_2$:	Gef.: 1.	2.
C	54,51	54,88	54,37 %
H	5,24	5,38	5,23 „
N	9,09	9,16	— „ .

Dieses Salz konnte ich auch aus einer Acetonlösung bekommen, aber erst nach längerem Kochen (2 Tage lang). Ich ging so vor, daß ich eine Lösung von 1 Teil Oxalsäure in Aceton kochend in eine kochende Acetonlösung von 2 Teilen p-Aminophenol goß. Es schied sich sofort ein weißer Niederschlag mit violettem Stiche aus, welcher als das Bioxalat des p-Aminophenols identifiziert wurde.

Bei längerem Kochen der Mischung beider Acetonlösungen löste sich nach 2 Tagen der Niederschlag auf. Die Lösung wurde filtriert und auskrystallisieren gelassen und die abgeschiedenen Krystalle als das neutrale Salz identifiziert. Es zeigt sich also, daß sich zuerst das Bioxalat bildet und erst aus diesem durch Einwirkung eines zweiten Mol. Aminophenols das neutrale Salz entsteht.

Phtalsäure und Aminophenole.

Ein anderes Verhalten als die früheren Salze der zweibasischen Säuren mit Aminophenolen zeigten die Salze der Phtalsäure. Es bildete sich zwar auch hier vom o-Aminophenol das neutrale, vom m- und p-Aminophenol das saure Salz, doch war diese Salzbildung nur intermediär, da die Salze sehr große Neigung besitzen, schon in wäßriger Lösung Anile bzw. Anilide zu bilden. Daß es sich wirklich um Anile bzw. Anilide handelt, wurde durch die Elementaranalyse und durch die neutrale Reaktion der betreffenden Verbindungen nachgewiesen.

A. o-Aminophenol.

o-Aminophenol und Phtalsäure im Verhältnisse 2:1 Mol. wurden mit heißem Wasser übergossen und nach ganz kurzem Aufkochen auskrystallisieren gelassen. Es bildeten sich nebeneinander drei verschiedene Arten von Krystallen.

1. große Blättchen, die als o-Aminophenol identifiziert wurden,
2. lichte Drusen vom Smp. 147,5°,

0,2045 g gaben 0,0928 g H_2O und 0,4677 g CO_2.
0,4548 g gaben 28,0 ccm N bei 20° und 756 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{20}O_6N_2$:	Gef.:
C	62,46	62,30 %
H	5,25	5,04 „
N	7,29	7,15 „ .

Wir haben es also mit dem neutralen Salz zu tun.

3. kleine dunkle Drusen vom Smp. 227,5°.

Di-Oxyphtalanilid.

0,0693 g gaben 0,0277 g H_2O und 0,1750 g CO_2.
0,2731 g gaben 18,9 ccm N bei 19° und 752 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_4N_2$:	Gef.:
C	68,9	68,7 %
H	4,64	4,44 „
N	8,05	8,02 „ .

Es lag nun die Vermutung nahe, daß sich durch das Kochen aus dem Salze das Anilid bilde. Es wurde zur Prüfung dieser Annahme ein Gemisch von Phtalsäure und o-Aminophol (1:2 Mol.) am Rückflußkühler gekocht; nach einer Stunde schieden sich kleine Krystalle ab vom Schmelzpunkt 227,5°, welche als das Di-Oxyphtalanilid identifiziert wurden.

B. m-Aminophenol.

Mit m-Aminophenol bildete Phtalsäure bei ganz kurzem Erhitzen ein saures Salz, welches bei 149° in das Anil übergeht und dann bei 220° schmilzt.

0,1488 g gaben 0,0643 g H_2O und 0,3342 g CO_2.
0,4225 g gaben 18,1 ccm N bei 19° und 752 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_5N$:	Gef.:
C	61,1	61,25 %
H	4,75	4,80 „
N	5,09	4,96 „ .

Bei längerem Kochen ging dieses Salz in das in heißem Wasser fast unlösliche Oxyphtalanil, Smp. 220°, über.

0,1360 g gaben 0,3492 g CO_2 und 0,0460 g H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_9O_3N$:	Gef.:
C	70,25	69,90 %
H	3,8	3,76 „ .

C. p-Aminophenol.

Bei ganz kurzem Erhitzen einer wäßrigen Lösung von p-Aminophenol und Phtalsäure (2:1 Mol.) bildete sich das saure Salz; Zers.-P. über 250°.

0,1610 g gaben 0,3581 g CO_2 und 0,0691 g H_2O.
0,6022 g gaben 26,2 ccm N bei 20° und 754 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_5N$:	Gef.:
C	61,1	60,8 %
H	4,75	4,76 „
N	5,09	5,03 „ .

Dieses saure Salz ging bei längerem Kochen in das in heißem Wasser nur wenig lösliche Phtalanil über; Smp. 250°.

0,2749 g gaben 0,7036 g CO_2 und 0,0927 g H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_9O_3N$:	Gef.:
C	70,25	69,8 %
H	3,80	3,75 „ .

Es ist aus diesen Versuchen zu ersehen, daß sich die Salze der Phtalsäure mit den Aminophenolen in wäßriger Lösung nur bei ganz kurzem Kochen bilden und daß sich diese Salze bei längerem Kochen unter Wasseraustritt zu Anilen bzw. Aniliden kondensieren im Gegensatz zum Oxytartranil, welches durch Kochen wieder in das Salz zurückverwandelt wird.

Aminophenole und Ester.

W. Suida[1]) sprach in seiner Arbeit „Zur Kenntnis der Salzbildung bei Aminophenolen" die Vermutung aus, daß auch andere Körper als Säuren mit Carbonylgruppen vor eintretenden Kondensationen Additionsverbindungen mit o-Aminophenol geben würden. Nachdem er mit den Estern, dargestellt aus Säuren und aliphatischen Alkoholen (wie Acet-

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 233.

essigester, Oxalsäuredimethylester) keinen Erfolg hatte, versuchte ich, Bernsteinsäureester auf Aminophenol einwirken zu lassen, indem ich das Aminophenol bei Wasserbadtemperatur in Ester löste und 3 Stunden lang die Lösung bei einer Temperatur von 100° hielt.

Beim Erkalten der Lösung krystallisierten silberweiße Blättchen aus, welche als o-Aminophenol identifiziert wurden Nachdem ich auch mit Estern der aliphatischen Alkohole keinen Erfolg hatte, wollte ich die Einwirkung von Estern, dargestellt aus zweibasischen Säuren mit aromatischen Alkoholen, auf die drei Aminophenole studieren.

Über Ester der Weinsäure, von welcher ich ausgehen wollte, mit aromatischen Alkoholen konnte ich in der Literatur keine Angaben finden. Zur Darstellung des Weinsäurediben-zylesters wurde nach vielen Versuchen folgende Methode als die geeignetste befunden.

Benzylalkohol wurde in einem Kolben mit Rückflußkühler auf eine Temperatur von 130° erhitzt. Zur Bindung des bei der Esterbildung frei werdenden Wassers wurde $KHSO_4$ in Stücken in den Benzylalkohol gebracht. Die Weinsäure, vorher gut getrocknet, wurde im molekularen Verhältnisse langsam (im Laufe zweier Stunden) zugegeben und das Erhitzen der Lösung noch 10 Stunden fortgesetzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung filtriert und in warmes Wasser gegossen, wodurch der Äther vollständig verjagt wurde. Durch achtstündiges Rühren und Dekantieren mit Wasser wurde der Ester vom Benzylalkohol und eventuell sich gebildeten Mono-Ester (welche beide in Wasser löslich sind) befreit; er lag als dickes, zähes, gelbliches Öl am Boden des Gefäßes. Er wurde nun in Äther gelöst, von eingeschlossenem und anhaftendem Wasser befreit und die Ätherlösung im Vakuumexsiccator eingedampft und über $CaCl_2$ und H_2SO_4 8 Tage lang unter Umrühren getrocknet. Fast fest, aber noch etwas gelb und unrein, wurde er in einer Reibschale mit Petroleumäther gut durchgeknetet, wobei sich die Verunreinigungen lösten und sich der Ester in Form weißer Flocken abschied.

Alle Versuche, den Ester zum Krystallisieren zu bringen, waren vergeblich. In ätherischer Lösung überzog er, statt

auszukrystallisieren, die Schale mit einem Lack, der nach der Analyse (C 66,16%, H 5,53%) als viel unreiner als der mit Petroleumäther gereinigte Ester erkannt wurde.

1. 0,1691 g gaben 0,4047 g CO_2 und 0,0914 g H_2O.
2. 0,2761 g gaben 0,6621 g CO_2 und 0,1415 g H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_6$:	Gef.: 1.	2.
C	65,43	65,27	65,40 %
H	5,45	5,90	5,69 „ .

Es wurde nun die Einwirkung dieses Esters auf die drei Aminophenole versucht, doch ohne Erfolg. Es wurde der Ester mit der entsprechenden Menge Aminophenol in Wasser gekocht und die Lösung filtriert. Der Ester blieb unverändert zurück, wogegen sich im Filtrate die Krystalle der dazu verwandten Aminophenole abschieden. Es ist möglich, daß sich in einer anderen als wäßrigen Lösung Verbindungen aus dem Ester mit Aminophenolen bilden können, jedenfalls aber zeigt dieser Versuch indirekt, wie beständig der Weinsäurebenzylester gegen kochendes Wasser und schwach basische Substanzen ist. Ich habe diesen Gegenstand einstweilen nicht weiter verfolgt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich in Übereinstimmung mit der Annahme von W. Suida das Resultat, daß von den drei Aminophenolen der o-Verbindung die größte salzbildende Fähigkeit zukommt.

Das o-Aminophenol zeigt die Neigung, mit zweibasischen Säuren vornehmlich neutrale Salze zu bilden, und es gelang mir in keinem Falle, saure Salze des o-Aminophenols darzustellen. Nur bei zwei Säuren, der Äpfel- und der Bernsteinsäure, gelang es mir in wäßriger Lösung nicht, Salze des o-Aminophenols zu erhalten, und es war mir bisher leider nicht möglich, die Ursache dieser Ausnahme zu finden.

Das m- und p-Aminophenol hingegen bilden am leichtesten die sauren Salze, und in den wenigen Fällen, wo sich das neutrale Salz bilden ließ, (bei Weinsäure und p-Aminophenol und bei Oxalsäure mit p- und m-Aminophenol, konnte

ich nachweisen, daß sich zuerst das saure Salz gebildet hatte und erst dieses durch längeres Einwirken eines zweiten Mols Aminophenol in das neutrale Salz überging.

Zum Schlusse erlaube ich mir Herrn Prof. Dr. W. Suida für die Anregung zu vorliegender Arbeit, sowie für die vielfachen Ratschläge meinen ergebensten Dank auszudrücken.

Zur Kenntnis der aromatischen Harnstoffe;

von

A. Krammer.

H. Moessmer[1]) stellte im Jahre 1911 im hiesigen Laboratorium einen neuen Harnstoff dar von der Formel

$$C_{13}H_{13}ON_3 = \begin{matrix} HN.C_6H_4—NH—C_6H_5 \\ CO.NH_2 \end{matrix}$$

durch Versetzen einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Paraamidodiphenylamin mit einer Lösung von Kaliumcyanat. Das technische Paraamidodiphenylamin wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge konz. Salzsäure am Wasserbad erwärmt, die ungelösten Verunreinigungen nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltriert, mit Natronlauge neutralisiert und die neutrale Lösung des salzsauren Paraamidodiphenylamins mit der berechneten Menge Kaliumcyanat gefällt.

Moessmer versuchte den Harnstoff, der sehr schwer in Wasser löslich ist, zum Zwecke der Reinigung aus Wasser umzukrystallisieren. Dieses Verfahren ist nicht zu empfehlen, da sehr große Mengen Wassers notwendig sind, um ein annähernd reines Produkt vom Schmelzp. 200,5° zu erzielen. Moessmer erhielt eine Ausbeute von ca. 40% der Theorie.

Er versuchte dann die Herstellung eines Nitrosoderivates und des Glycins, aber ohne Erfolg. Ich habe dann diese Arbeit in anderer Richtung aufgenommen und modifizierte zu diesem Zwecke die Methode von Moessmer, da ich der Ansicht war, daß durch das Erhitzen des technischen Paraamido-

---

[1]) Freundliche Privatmitteilung.

diphenylamins mit konz. Salzsäure am Wasserbade auch eine große Menge von Verunreinigungen in Lösung gehen. Zur Vermeidung dieses Umstandes wurde das Paraamidodiphenylamin mit der berechneten Menge konz. Salzsäure in einer Reibschale gut verrieben, einige Zeit lang im Vakuumexsiccator, zur Vermeidung einer Oxydation durch den Luftsauerstoff, stehen gelassen, hierauf über Glaswolle filtriert, die gekühlte Lösung mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und mit der berechneten Menge Kaliumcyanat gefällt.

Der so erhaltene Harnstoff zeigte nach dem Absaugen und Trocknen einen Smp. von 187°—189°. Zur Reinigung wurde er mehreremale in Alkohol gelöst, mit Blutkohle entfärbt, durch Eingießen der alkoholischen Lösung in Wasser ausgefällt und zum Schluß aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute nach diesem Verfahren beträgt ca. 80 % der Theorie.

Der reine a-Paradiphenylaminharnstoff ist schwach rosa gefärbt, von Spuren einer Verunreinigung herrührend, mikrokrystallinisch, hat den Smp. 201°, ist praktisch unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

I. 0,1599 g gaben 0,4025 g CO_2 und 0,0872 g H_2O.
II. 0,1831 g gaben 23,1 ccm N bei 18,6° und 759 mm.
III. 0,1902 g gaben 0,4790 g CO_2 und 0,0977 g H_2O.
IV. 0,1261 g gaben 20,3 ccm N bei 20,2° und 748 mm.

	Ber. für $C_{13}H_{13}ON_3$:	Gef.: I.	II.	III.	IV.	
C	68,7	68,65	—	68,69	—	%
H	5,7	5,75	—	5,71	—	„
N	18,5	—	18,49	—	18,61	„ .

Da nach den Angaben Moessmers ein Nitrosoderivat darstellbar ist, so studierte ich die Einwirkung von verdünnter Salzsäure und Kaliumnitrit auf eine alkoholische Lösung des Harnstoffes. Dabei traf Gasentwicklung auf. Durch Eindampfen der Lösung und Umkrystallisieren wurde ein Körper gewonnen, der durch seine Eigenschaften und durch seinen Schmelzpunkt als salzsaures Paraamidodiphenylamin erkannt wurde. Die salpetrige Säure bewirkt somit eine Aufspaltung des Harnstoffmoleküles unter Bildung von Kohlensäure, Stickstoff und salzsaurem Paraamidodiphenylamin.

Da der a-Paradiphenylaminharnstoff[1]) ein unsymmetrischer Harnstoff ist und als solcher eine unsubstituierte Amidogruppe besitzt, so muß durch Kondensation mit einen primären aromatischen Amin unter Ammoniakabspaltung das Radikal in die Amidogruppe eintreten nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} NH{-}C_6H_4{-}NH{-}C_6H_5 \\ CO.NH.H \end{array} + R = \begin{array}{l} NH{-}C_6H_4{-}NH{-}C_6H_5 \\ CO \\ NH_2 \quad NH{-}R \end{array} + NH_3.$$

Es wurden folgende Amine kondensiert: Anilin, o-, m- und p-Toluidin, o-Nitranilin, zwei Nitrotoluidine und zwar ($NH_2:CH_3:NO_2 = 1:2:4$) und ($NH_2:CH_3:NO_2 = 1:4:3$).

Die Darstellung war in allen Fällen die gleiche. Äquimolekulare Mengen des Harnstoffes und des Amins wurden in einem Kolben am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Ammoniakabspaltung erhitzt, nach dem Erkalten in Alkohol gelöst, mit Blutkohle gereinigt, filtriert, durch Verdünnen mit Wasser der gebildete Harnstoff ausgefällt und zum Schluß aus Alkohol umkrystallisiert.

Kondensation mit Anilin.

Nach etwa zweistündigem Erhitzen war die Reaktion beendet. Der Überschuß des Anilins wurde mit Wasser fortgewaschen, der Harnstoff aus Alkohol umkrystallisiert. Der Körper zeigt den konstanten Schmelzpunkt von 213,5°, ist nahezu unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther, ist mikrokrystallinisch und rotviolett gefärbt.

I. 0,1628 g gaben 0,4489 g CO_2 und 0,0836 g H_2O.
II. 0,2002 g gaben 23,9 ccm N bei 17,5° und 745 mm.
III. 0,1930 g gaben 0,5324 g CO_2 und 0,0979 g H_2O.
IV. 0,2135 g gaben 25,4 ccm N bei 18° und 751 mm.

	Ber. für $C_{19}H_{17}ON_3$:	Gef.: I.	II.	III.	IV.	
C	75,25	75,2	—	75,23	—	%
H	5,61	5,71	—	5,64	—	„
N	13,86	—	13,79	—	13,81	„ .

Kondensation mit o-Toluidin.

Nach zweistündigem Erhitzen war die Reaktion beendet, da o-Toluidin von den drei Isomeren am leichtesten mit dem

[1]) Ich bezeichne das Stickstoffatom des Harnstoffes, das den Diphenylaminrest gebunden hält mit a-, das zweite mit b.

Harnstoff kuppelt. Zur Reinigung wurde der neugebildete Harnstoff mehreremale mit Wasser behandelt und zum Schluß aus Alkohol umkrystallisiert.

Der a-Paradiphenylamin-b-orthotoluylharnstoff ist ein rotviolettes krystallinisches Pulver vom Smp. 234°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

I. 0,1802 g gaben 0,5001 g CO_2 und 0,0979 g H_2O.
II. 0,2831 g gaben 32,8 ccm N bei 17° und 756 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{19}ON_3$:	Gef.: I.	II.
C	75,71	75,68	— %
H	5,99	6,04	— „
N	13,25	—	13,35 „ .

Kondensation mit m-Toluidin.

Da m-Toluidin von den drei Toluidinen am schlechtesten kuppelt, so war die Reaktion erst nach 12stündigem Erhitzen beendigt. Der neugebildete Harnstoff wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Er ist mikrokrystallinisch, dunkelblauviolett gefärbt und hat den Schmelzpunkt 226°.

I. 0,2017 g gaben 0,5591 g CO_2 und 0,1049 g H_2O.
II. 0,1905 g gaben 22,5 ccm N bei 18° und 748 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{19}ON_3$:	Gef.: I.	II.
C	75,71	75,63	— %
H	5,99	5,78	— „
N	13,25	—	13,41 „ .

Kondensation mit p-Toluidin.

Da das p-Toluidin sich nur etwas schwerer mit einem Molekül Harnstoff kuppelt, so war die Ammoniakabspaltung schon nach dreistündigem Erhitzen vollendet.

Der Körper zeigt rein den Schmelzpunkt von 231°, ist bedeutend heller gefärbt, als das o-Derivat, ist mikrokrystallinisch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

I. 0,1398 g gaben 0,3870 g CO_2 und 0,0767 g H_2O.
II. 0,2035 g gaben 23,4 ccm N bei 17° und 748 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{19}ON_3$:	Gef.: I.	II.
C	75,71	75,50	— %
H	5,99	6,12	— „
N	13,25	—	13,13 „ .

Vergleicht man die drei isomeren Toluylharnstoffe, so zeigt sich, daß der m-Harnstoff zu seiner Bildung bedeutend längere Zeit benötigt als die beiden anderen. Dann folgt das p-Derivat vor dem o-Körper. Hand in Hand mit dieser Erscheinung geht das verschiedene Löslichkeitsverhältnis der drei Isomeren. a-p-Diphenylamin-b-o-toluylharnstoff ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, das p-Derivat zeigt eine geringe Löslichkeit in Wasser und ist erst beim Erwärmen in Alkohol löslich, der m-Körper ist schwer wasserlöslich und löst sich erst in siedendem Alkohol. Die gleiche Gesetzmäßigkeit zeigt sich auch bei den Schmelzpunkten. o-Toluylharnstoff hat den höchsten Schmelzpunkt, dann folgt das para- und schließlich das meta-Derivat.

Nitroderivate.

Durch Eintragen von feingepulvertem a-p-Diphenylamin-b-phenylharnstoff in gekühlte rauchende Salpetersäure, Eingießen in Wasser und Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurde ein Gemenge von Nitroderivaten erhalten, das, wie sich später zeigte, der Hauptmenge nach einen Körper enthielt, in dem sich die Nitrogruppe der b-Phenylgruppe in Orthostellung zum Stickstoffe befand, neben geringen Mengen der Isomeren.

Durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol gelang es, dieses o-Derivat rein darzustellen. Es zeigt den konstanten Schmelzpunkt von 178°, ist ein braunes Pulver, löslich in Alkohol und Äther.

I. 0,1572 g gaben 0,3775 g CO_2 und 0,0652 g H_2O.
II. 0,2168 g gaben 30,4 ccm N bei 16° und 753 mm.

	Ber. für $C_{19}H_{18}O_3N_4$:	Gef.: I.	II.
C	65,53	65,49	— %
H	4,51	4,61	— „
N	16,09	—	16,14 „ .

Da der unsymmetrische a-p-Diphenylaminharnstoff kein Nitroderivat lieferte, so war anzunehmen, daß beim Nitrieren

die Nitrogruppe in die b-Phenylgruppe eintritt. Da ich der Ansicht war, daß sich vorwiegend das o-Nitroderivat gebildet haben dürfte, so versuchte ich zur Feststellung die Kuppelung des a-p-Diphenylharnstoffes mit o-Nitranilin.

Das Reaktionsgemisch wurde so lange mit heißem Wasser digeriert, bis im Filtrat kein Nitranilin mehr nachzuweisen war, dann der Harnstoff aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Der so dargestellte Nitroharnstoff stimmte in der Farbe und im Schmelzpunkt mit dem früher erhaltenen vollständig überein, so daß damit erwiesen war, daß durch direktes Nitrieren des a-p-Diphenylamin-b-phenylharnstoffes a-p-Diphenylamin-b-o-nitrophenylharnstoff entsteht.

Es wurde nun versucht festzustellen, welche Verbindung durch Nitrieren des a-p-Diphenylamin-b-o-toluylharnstoffes entsteht. Beim Eintragen dieses Harnstoffes in rauchende Salpetersäure bildet sich eine Reihe von Isomeren, die nicht getrennt werden konnten, so daß ein Vergleich mit den durch Kuppelung von a-p-Diphenylaminharnstoff mit zwei Nitrotoluidinen, nämlich mit ($NH_2:CH_3:NO_2 = 1:2:4$) und ($NH_2:CH_3:NO_2 = 1:4:3$) nicht vorgenommen werden konnte.

a-p-Diphenylamin-b-methyl-2-nitro-4-phenylharnstoff zeigt einen Schmelzpunkt von 184°, ist ein fein krystallinisches Pulver von rotbrauner Farbe, löslich in Alkohol und Äther.

I. 0,1793 g gaben 0,4372 g CO_2 und 0,0806 g H_2O.
II. 0,1856 g gaben 25,5 ccm N bei 18° und 752 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_3N_4$:	Gef.: I.	II.
C	66,30	66,54	— %
H	4,85	5,00	— „
N	15,47	—	15,63 „ .

a-p-Diphenylamin-b-methyl-4-nitro-3-phenylharnstoff ist ein gelbbraunes Pulver, krystallinisch, vom Smp. 181°. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

I. 0,1604 g gaben 0,3888 g CO_2 und 0,0682 g H_2O.
II. 0,1798 g gaben 23,8 ccm N bei 17° und 758 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_3N_4$:	Gef.: I.	II.
C	66,30	66,14	— %
H	4,85	4,73	— „
N	15,47	—	15,31 „ .

Da vom a-p-Diphenylaminharnstoff, wie schon erwähnt, kein Nitrosoderivat darstellbar ist, so versuchte ich ein solches vom a-p-Diphenylamin-b-p-toluylharnstoff herzustellen.

Die alkoholische Lösung des Harnstoffes wurde unter guter Kühlung mit der berechneten Menge von Kaliumnitritlösung und verdünnter Salzsäure versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die alkoholische Lösung in Wasser gegossen und der ausgefallene Nitrosoharnstoff mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert.

Der Körper zeigt die Liebermannsche Reaktion. Er ist ein grünlichgelbes Pulver vom Smp. 190° und wie alle Harnstoffe dieser Gruppe unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

I. 0,1483 g gaben 0,3482 g CO_2 und 0,0679 g H_2O.
II. 0,2511 g gaben 33,7 ccm N bei 17,5° und 760 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_2N_4$:	Gef.: I.	II.
C	58,65	58,71	— %
H	4,99	5,09	— „
N	15,24	—	15,46 „ .

Die Stellung der Nitrosogruppe kann sowohl an dem a- als auch am b-Stickstoffatom sein; da aber der a-p-Diphenylaminharnstoff keine Nitrosoverbindung gibt, so ist anzunehmen, daß dem Körper folgende Konstitution zukommt:

$$\begin{array}{l} NH{-}C_6H_4{-}NH{-}C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ ON{-}N{-}C_6H_4{-}CH_3 \end{array}$$

Ich beabsichtigte, auch den symmetrischen a,b-Diparadiphenylaminharnstoff nach der gleichen Reaktion herzustellen, doch zeigte sich, daß früher eine Zersetzung des p-Amidodiphenylamins eintrat, unter Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle.

Um den Einfluß vom Brom auf den a-p-Diphenylaminharnstoff festzustellen, wurde ein Molekül Brom auf ein Molekül Harnstoff einwirken gelassen. Das überschüssige Brom wurde durch Kalilauge entfernt.

1,1372 g gaben 0,6971 g AgBr.

	Ber. für $C_{13}H_{12}ON_2Br$:	Gef.:
Br	26,14	26,08 %.

Dieser Bromharnstoff ist von rotvioletter Farbe und zeigt den Smp. 163°.

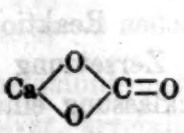
Zum Schluß erlaube ich mir Herrn Prof. Dr. W. Suida für die Anregung zu dieser Arbeit und die vielfachen freundlichen Ratschläge meinen Dank auszusprechen.

Die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung von Aragonit und Kalkspat;

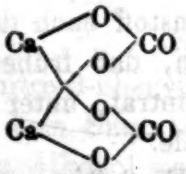
von

Dr. **Wilhelm Vaubel**, Darmstadt.

Im Laufe der letzten 20 Jahre sind eine große Zahl von Arbeiten erschienen, die sich mit der krystallographischen und chemischen Verschiedenheit von Aragonit und Kalkspat beschäftigen. Viele interessante Einzelheiten über die Bildungsweise und die Eigenschaften dieser Mineralien sind mitgeteilt worden, ohne daß es bis jetzt gelungen wäre, die verschiedene krystallographische Struktur sowie die mehrfach nachgewiesenen Unterschiede in den chemischen Eigenschaften auf eine verschiedene chemische Struktur zurückzuführen. Man könnte hier zunächst, da die Analyse keine merkbaren oder auffallenden Verschiedenheiten bisher ergeben hat, daran denken, daß etwa Konstitutionsunterschiede der folgenden Art hier in Frage kämen:



und



,

so daß also das eine Mal ein Atom Calcium mit einem CO_3-Rest, das andere Mal je zwei Calciumatome mit je zwei CO_3-Resten verbunden wären. Auch ein Zusammentreten einer größeren Vielheit ließe sich denken. Sicherlich verdient die Möglichkeit dieser Bildung größerer Komplexe alle Aufmerksamkeit. Ob sie in dem Falle Aragonit-Kalkspat etwa in

Frage kommen könnte, war mangels von Beweisen vorerst nicht zu entscheiden. Aber ich will hier zunächst auf einen weiteren Unterschied aufmerksam machen, den ich bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung beobachtete und der mich veranlaßte, Kalkspat und Aragonit auf die gleiche Weise zu untersuchen. Da ich die Aragonit-Kalkspatfrage seit ca. 15 Jahren mit Interesse verfolge, und auch vor einem Jahrzehnt eine größere Zahl von Versuchen über Löslichkeit und Neutralisation ausgeführt habe, lag für mich der Gedanke nahe, die neue Beobachtung in entsprechender Weise zu übertragen.

Ich habe an einer anderen Stelle die Korrosion von Bleiröhren durch Kalkmörtel sowie die desinfizierende Wirkung des Kalkhydrats auf die Bildung von Calciumsuperoxydhydrat zurückgeführt. Wenn auch die Menge der als Superoxyd vorhandenen Sauerstoffmenge nur 0,1 g pro 100 g $Ca(OH)_2$ betrug, so ist doch bei der Möglichkeit fortgesetzter Neubildung die Wirkung des Kalkmörtels bzw. Kalkhydrats in dem oben angegebenen Sinne durch die Superoxydbildung nachgewiesen. Der Nachweis des Superoxyds geschah mit Jodkaliumstärke in saurer Lösung. Wasserstoffsuperoxyd ließ sich mit der Chromsäurereaktion nicht nachweisen. Dies ist wahrscheinlich auf das Vorhandensein größerer Mengen Kalk zurückzuführen. Wenigstens haben direkte Versuche mit Wasserstoffsuperoxyd dasselbe Ergebnis gehabt, als eine größere Menge Kalk vorhanden war, bzw. gab Wasserstoffsuperoxydzusatz zu der zur Prüfung verwendeten Mischung bei geringen Konzentrationen ebenfalls kein Resultat.

Da es sich gezeigt hatte, daß die Superoxydreaktion mit Jodkaliumstärke auch bei längere Zeit der Luft ausgesetztem Kalkmörtel noch vorhanden war, lag es nahe, Aragonit und Kalkspat in dieser Beziehung zu untersuchen. Hierbei ergab sich, daß Aragonit mit Jodkaliumstärkelösung und verdünnter Salzsäure direkt Blaufärbung ergab, während eine solche bei Kalkspat erst viel später und in erheblich geringerem Grade eintrat. Ein gefälltes Calciumcarbonat z. B. gab die Reaktion nicht. Somit war zunächst einmal wahrscheinlich gemacht, daß Aragonit sich von Kalkspat durch das Vorhandensein von etwas Superoxyd unterschied. Es war nun noch festzustellen,

ob die übrigen chemischen Eigenschaften der beiden Mineralien hiermit übereinstimmen.

Die wichtigsten chemischen und physikalischen Unterscheidungsmerkmale zwischen Aragonit und Kalkspat sind die folgenden:

1. Kocht man fein zerriebenen Aragonit einige Minuten lang mit verdünnter Kobaltnitratlösung, so erhält man einen lilaroten Niederschlag von basischem Kobaltcarbonat, während Kalkspat auch bei längerem Kochen ganz weiß bleibt oder sich höchstens etwas gelblich färbt (Beobachtung von W. Meigen[1]). Weitere Untersuchungen von Meigen[2]) führten zu dem Ergebnis, daß fein zerriebener Aragonit mit konz. Kobaltnitratlösung einen lilafarbenen Niederschlag der Zusammensetzung $2\,CoCO_3 + 3\,Co(OH)_2 + H_2O$ liefert. Derselbe bleibt bei 80°—85° unverändert, verliert aber bei 95° ein Molekül Wasser. Dem unter gleichen Umständen durch Kalkspat in Kobaltnitratlösung erzeugten blauen Niederschlag kommt wahrscheinlich die Formel $CoCO_3 + 3\,Co(OH)_2$ zu. Bei verdünnten Lösungen von Kobaltnitrat erhält man mit Aragonit einen lilafarbenen Niederschlag der Zusammensetzung $CoCO_3 + 2\,Co(OH)_2$. Kalkspat gibt unter denselben Verhältnissen einen Niederschlag von gleicher Farbe und Zusammensetzung, wenn er sehr fein zerrieben wird. Andernfalls entstehen wahrscheinlich Mischungen des oben erwähnten blauen, basischen Kobaltcarbonats mit mehr oder weniger Kobalthydroxydul. Die durch Aragonit erzeugten Niederschläge sind oxydierenden Einflüssen gegenüber wesentlich beständiger, als die durch Kalkspat erzeugten. G. Panebianco[3]) fand, daß sich auf Aragonit und Kalkspat verschiedene Kobaltcarbonathydrate bilden und zwar, wenn das wasserfreie Salz die Formel $CoCO_3$ hat, auf ersterem $10\,CoCO_3 + 10\,H_2O$, auf letzterem $10\,CoCO_3 + 3\,H_2O$. Das erstere wird beim Erhitzen rötlichbraun, das letztere grünlichbraun.

---

[1]) W. Meigen, Centralbl. f. Mineralogie 1901, S. 577; Ch. Centralbl. 1901, II, S. 1128.

[2]) W. Meigen, Ber. naturf. Ges. zu Freiburg 15, 38; Ch. Centrbl. 1905, I, S. 1363.

[3]) G. Panebianco, Rivista di miner. e cristal. ital. 28, 5; Z. f. Kryst. 40, 288; Ch. Ctrbl. 1905, I, S. 952.

Lösungen von Kobaltchlorür verhalten sich in der Hauptsache wie solche von Nitrat, die Niederschläge enthalten aber stets Chlor. Bei längerer Einwirkung nimmt die Chlormenge zu, wohl durch Bildung eines basischen Kobaltchlorürs der Zusammensetzung $CoCl_2 + 3Co(OH)_2 + 5H_2O$.

Kobaltsulfatlösungen geben mit Kalkspat einen blauen, mit Aragonit einen anfangs lilafarbenen Niederschlag, der bei weiterem Kochen auch bald blau wird. Da die Niederschläge immer beträchtliche Mengen Schwefelsäure enthielten, konnte eine Formel für ihre Zusammensetzung nicht abgeleitet werden.

2. Bei Zinklösungen wirkt Aragonit stärker fällend als Kalkspat, bei Kupfersulfat ist das Umgekehrte der Fall, dabei ist die Fällung eine vollständige. Auch aus Kupfernitrat wird das Kupfer vollständig gefällt und zwar mit Kalkspat nach 8 Stunden, mit Aragonit nach viel längerer Zeit. Blei wird durch Aragonit und Kalkspat vollständig niedergeschlagen, durch Kalkspat jedoch am raschesten. Silber schließt sich bei konz. Lösungen dem Kupfer und Blei an, Versuche mit verdünnten Lösungen sind noch im Gange. (W. Meigen, a. a. O.) Zinn, Kobalt und Nickel und zweiwertiges Eisen werden durch Aragonit leichter gefällt als durch Kalkspat. Kupfer und Blei verhalten sich umgekehrt. Je stärker allgemein ein Metall hydrolytisch gespalten ist, um so schneller und vollständiger wird es durch kohlensauren Kalk niedergeschlagen. Kalkspat und Aragonit fällen gleichmäßig einen Teil des Mangans oder Zinks aus Lösungen. Gegenwart von Eisen ist dazu nicht notwendig.

3. Dreiwertiges Eisen wird durch Kalkspat und Aragonit vollständig gefällt (Bildung von $Fe(OH)_3$ unter CO_2-Entwicklung). Eisenoxydulsalz gegenüber verhalten sich Aragonit und Kalkspat verschieden. In einem Reagenzglase übergießt man die feingepulverte Substanz mit möglichst oxydfreier neutraler Lösung von Eisenvitriol oder Mohrschem Salz. Über Aragonit bildet sich dann rasch ein Niederschlag von grüner Farbe, deren Tiefe immer mehr zunimmt. Über Kalkspat bildet sich in dem Maße, als die Lösung durch den Sauerstoff der Luft oxydiert wird, ein hellgelber Niederschlag von Eisenhydroxyd. Die gleiche Reaktion wie Aragonit geben auch Baryum- und Strontium-, sowie gefälltes basisches

Magnesiumbicarbonat. Dolomit verhält sich wie Kalkspat (W. Meigen).[1])

4. Quantitative Versuche stellte Meigen mit Mangansulfat an. Unter gleichen Bedingungen fällt Aragonit bedeutend mehr Mangan als Kalkspat. Die gefundene Manganmenge nimmt mit der verwendeten des Calciumcarbonats zu. Höhere Temperaturen beschleunigen die Fällung. Durchleiten von Luft hat keinen wesentlichen Einfluß. Durchleiten von Kohlendioxyd befördert die Fällung. Bei Gegenwart von Eisen wird durch Kalkspat mehr, durch Aragonit weniger Mangan gefällt als aus reinen Lösungen (Meigen).

5. Die sonst sehr empfindlichen Meigenschen Reaktionen auf Aragonit sind für stärker gefärbte Arten sehr wenig brauchbar. Für solche Fälle empfiehlt sich, Kongorot (1:1000) oder mit Natronlauge versetztes Alizarin anzuwenden. Mittels dieser Farbstoffe färbt sich nur Aragonit schwach rosa, während der Calcit ungefärbt bleibt. Die Farbe ist besonders im auffallenden Lichte unter dem Mikroskop zu sehen (Beobachtung von St. Thugutt).[2])

5. Noch bessere Dienste leistet aber das Silberchromat, das bei entsprechender Temperatur und Konzentration der Reagenzien nur den Aragonit stark rot färbt, den Calcit aber unberührt läßt. Man läßt hierzu 0,1 g Silbernitrat 1 Sekunde lang auf das grob pulverisierte Mineralgemenge bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, spült den Überschuß des Reagenses ab und benetzt einen Augenblick mit 20%iger Kaliumchromatlösung. Entgegen der Ansicht von Lemberg ist der Aragonit gegen Silberlösung 1800 mal reaktionsfähiger als der Calcit (Thugutt, a. a. O.).

7. Außer den Unterschieden im Krystallsystem und und der Dichte, die für Kalkspat 2,6—2,8, für Aragonit aber 2,92—2,96 beträgt, sind nach H. W. Foote[3]) auch Unterschiede in der Löslichkeit und der Leitfähigkeit der erhaltenen

---

[1]) W. Meigen, Ber. d. naturf. Ges. zu Freiburg i. B. 13, 40; u. Jahrb. f. Mineral. 1903, II, S. 19; Ch. Ctrbl. 1903, II, S. 1412.

[2]) St. Thugutt, Radziszewski, Festband, S. 506—512, Warschau; Ch. Ctrbl. 1910, II, S. 1084.

[3]) H. W. Foote, Z. physik. Ch. 33, 740; Chem. Ctrbl. 1900, II, S. 209.

Lösungen vorhanden. Es ergab sich, daß bei 25°, 49,7° und 59° die Löslichkeit des Aragonits gegenüber der Einwirkung von Kaliumoxalat um das 1,35-, 1,352- und 1,24-fache größer ist als die des Calcits. Auch die Leitfähigkeiten der bei Atmosphärendruck mit Kohlendioxyd und Aragonit oder Calcit gesättigten Lösungen des Bicarbonats ergibt einen Maßstab für die relative Löslichkeit des Minerals. Auch hier zeigte sich die größere Löslichkeit des Aragonits. Die Zahlenwerte timmen angenähert mit denen überein, die nach den oben beschriebenen über das Verhalten der Carbonate gegen Oxalat zu erwarten waren. Aus der Änderung der Löslichkeit beider Mineralien läßt sich ihre molekulare Umwandlungswärme berechnen. Sie beträgt 3,9 Cal.

8. P. Laschtschenko[1]) hat die Abkühlungswärmen des auf bestimmte Temperaturen erhitzten Aragonits und Calcits in einem Calorimeter mit Nitrobenzol bestimmt. Es ergab sich, daß bis zu 400° die Abkühlungswärmen des Aragonits vollkommen identisch mit denjenigen vom Calcit sind. Ein Unterschied beider Wärmemengen zeigt sich erst bei 445° und steigt dann rasch bis 460°—465°; wobei die Abkühlungswärme des Aragonits immer größer als diejenige des Calcits wird. Bei weiterer Temperatursteigerung vermindert sich die Abkühlungswärme des Aragonits, wird bei 470° abermals identisch mit derjenigen des Calcits und von 600° an fangen beide Kurven der Abkühlungswärmen an, schwach auseinander zu gehen. Gleichzeitige Dichtebestimmungen der erwärmten Minerale haben gezeigt, daß bis zu 465° eine Umwandlung des Aragonits in Calcit nicht stattfindet. Die zwischen 445°—465° stattfindende Transformation des Aragonits, die von einer bedeutenden Wärmeabsorption und Trübung des betreffenden Minerals begleitet sind, scheint seine Umwandlung in Calcit, die plötzlich bei 465°—475° eintritt, einzuleiten. Die Umwandlungswärme des Aragonits in Calcit berechnet Laschtschenko aus seinen Versuchen zu + 2,72 Cal. pro Mol. $CaCO_3$, also identisch mit dem Zahlenwert (+ 2,36 Cal.) von Favre und Silvermann.

---

[1]) P. Laschtschenko, Journ. russ. physiol. Ges. 43, 798; Chem. Ctrbl. 1911, II, S. 1371.

9. A. Pochettino[1]) fand bei einer Untersuchung der Kathodenluminescenz von Aragonit und Calcit, daß das Licht beim Calcit ebenso gefärbt ist wie das durch gewöhnliches Fluorescenzlicht erzeugte, bei Aragonit aber ganz verschieden davon ist. Das Nachleuchten dauert beim Calcit beträchtlich länger als beim Aragonit.

10. Bei der Ausscheidung von kohlensaurem Kalk erweisen sich nach F. Vetter[2]) Aragonitkeime im allgemeinen als unwirksam. Jedenfalls veranlassen sie nie ausschließlich Bildung von Aragonit. Wenn sie bei Krystallisation des Calciumcarbonats aus reiner Bicarbonatlösung die Aragonitbildung zu befördern schienen, so können ebensogut andere, noch unbekannte Ursachen das abweichende Versuchsergebnis bedingt haben.

Wenn man die Reihe dieser verschiedenen chemischen Reaktionen und besonders die von Meigen beobachteten überblickt, so hat man den Gedanken, daß hier zwischen Aragonit und Kalkspat Unterschiede vorhanden sind, die darauf hindeuten, daß bei dem Aragonit Calciumhydroxyd in geringen Mengen vorhanden ist. Geht man die einzelnen Reaktionen daraufhin durch, so wird man finden, daß die meisten dieser Deutung entsprechen. So wird z. B. Ferrosulfat in gleicher Weise durch Kalkhydrat wie durch Aragonit als grünes basisches Salz gefällt. Ebenso wird mit Silbernitrat und chromsaurem Kali chromsaures Silber auf dem Kalkhydrat niedergeschlagen und desgleichen färbt Kongorot das Kalkhydrat in gleicher Weise wie den Aragonit. Auch die Beobachtungen, daß Blei- und Kupfersalze weniger leicht in vollständiger Weise durch Aragonit niedergeschlagen werden, als durch Kalkspat, sprechen dafür, daß das Hydroxyd, das eventuell im Aragonit vorhanden ist, Bleihydroxyd und Kupferhydroxyd freimacht, die dann nicht so leicht ausfallen, als wenn sich nur Carbonat direkt bildet.

Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich in dem Verhalten gegen Kobaltnitrat; denn während Aragonit die bekannte,

[1]) A. Pochettino, Atti R. Accad. dei Lincei Roma 13, II, S. 301; Ch. Ctrbl. 1904, II, S. 1277.

[2]) F. Vetter, Z. f. Krystallogr. 48, 45—109; Ch. Ctrbl. 1910, II, S. 865.

von Meigen entdeckte Lilafärbung gibt, liefert Calciumhydroxyd eine blaue Fällung.

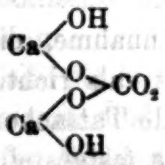
Weiterhin wäre bei dem Aragonit, falls es Hydroxyd enthielte, zu erwarten gewesen, daß seine Löslichkeit in Wasser eine größere sein würde, als die des Kalkspats. Versuche, die ich bereits früher angestellt hatte und neuerdings wiederholt habe, ergaben, daß Aragonit bei Abschluß der Luft und Kohlendioxyd der Luft unter Verwendung von ausgekochtem Wasser etwas geringere Löslichkeit als Kalkspat zeigt.

	Angewandte Menge	Wasser	Gelöst nach 24 Stunden	Gelöst nach 8 × 24 Stdn.
Aragonit	2 g	200	0,0090	0,0098
Kalkspat	2 g	200	0,0105	0,0105

Die Lösung war gegen Phenolphthalein neutral. Auch hätten von Kalkhydrat ca. 0,737 g gelöst sein müssen, falls solches in größerer Menge vorhanden war.

Wie die Versuche von H. W. Foote (a. a. O.) ergeben haben, ist die Löslichkeit des Aragonits bzw. seine Reaktionsfähigkeit gegen eine Lösung von oxalsaurem Kali bei den Temperaturen von 25°, 49° und 59° um das 1,35-, 1,352- und 1,24-fache größer als die des Kalkspats. Meine Versuche über das Verhalten gegen Chlorammoniumlösung haben ergeben, daß Aragonit um das 1,107-fache wirksamer ist als Kalkspat.

Während also einzelne Ergebnisse dafür sprechen, daß Aragonit gegenüber Kalkspat durch das Vorhandensein von Calciumhydroxyd unterschieden ist, sprechen andere, wie die geringe Löslichkeit usw., nicht dafür. Somit bleibt nur die Annahme, daß im Aragonit geringe Mengen eines basischen Carbonates von nachstehender Zusammensetzung



oder eines Komplexen davon vorhanden sind. Dies würde die teilweise dem Hydrat entsprechenden Reaktionen sowie die doch wieder vorhandenen Unterschiede erklären. Ein solches basisches Carbonat braucht keine so große Löslichkeit zu besitzen wie das freie Kalkhydrat. Es kann ebenso eine andere Reaktion gegenüber Kobaltnitrat herbeiführen als letzteres.

Es erhebt sich nun die Frage, was hat das, wenn auch schwach, so doch immerhin stärker als bei Kalkspat auftretende Superoxyd bei dieser Gelegenheit zu bedeuten. Bei Kalkspat ist fast nichts davon, bei Aragonit nur wenig, aber immerhin deutlich nachweisbar vorhanden, d. h. auch nur in körnigem Zustande. Hat man es fein gepulvert, so wird nichts davon beobachtet, sei es, daß durch das Pulvern das Superoxyd zerstört wurde, sei es, daß durch die bei dem gepulverten Material rascher entweichende Kohlensäure der aus dem Superoxyd frei werdende Sauerstoff, ohne zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd gelangen zu können, rasch entführt wird.

Ich habe die Anwesenheit des Superoxyds mit Hilfe der Jodkaliumreaktion festgestellt bei gebranntem und gelöschtem Kalk, sowie bei Aragonit, und zwar in folgenden Mengen als Sauerstoff angegeben:

	Sauerstoff als Superoxyd
100 g frisch gebrannter Kalk (schwach hydr. Kalk) enthielt	0,089 g
100 g schon länger gebrannter Kalk (Marmorkalk) „	0,012 g
100 g Kalkhydrat . . . . . „	0,010 g
100 g Aragonit in körnigem Zustande . . . . . „	0,020 g

Da ich bei einem gefällten kohlensauren Kalk, der alle Eigenschaften eines Aragonits zeigte, kein Superoxyd trotz wiederholten Prüfens nachweisen konnte —, wobei aber zu bemerken ist, daß er sich in gepulvertem Zustande befand, nehme ich an, daß die Superoxydbildung nur von sekundärer Bedeutung ist und daß im Aragonit ein basisches Calciumcarbonat vorhanden ist, wenn auch nur in geringen Mengen, das auch Superoxydbildung zeigen kann.

Nimmt man diese Annahme, die durch eine Reihe von Beobachtungen gestützt ist, als richtig an, so zeigt sich, daß damit auch so ziemlich alle Tatsachen erklärt werden, die bei der Bildung des Aragonits festgestellt wurden. Ich will einige davon einer näheren Betrachtung unterziehen.

a) Beobachtung von F. Vetter (a. a. O.). Wie schon erwähnt, zeigen sich Aragonitkeime als unwirksam. Bicarbonatlösungen geben bei niederer Temperatur auch bei beschleunigter Abscheidung nur Calcit. Daß von 29° an aufwärts neben Calcit auch Aragonit auftritt, ist längst bekannt, die

Aragonitbildung wurde durch Beschleunigung begünstigt. Bei 14°—17° liefern nichtgesättigte Meerwasserlösungen bereits Aragonit. Aus konz. Lösungen entstand bei 10° Aragonit und Calcit zugleich. Mit Bicarbonat gesättigte Lösungen von $CaSO_4$, NaCl, KCl, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ verhalten sich fast wie reine Bicarbonatlösungen, solche von $MgSO_4$ und $MgCl_2$ wie Meerwasser. Ähnliche Beobachtungen wurden von O. Linck[1]) und H. Leitmeier[2]) gemacht in bezug auf Carbonat- und Bicarbonatlösungen.

b) Beobachtungen von Meigen (a. a. O.). Mit neutralem, kohlensaurem Natrium erhält man aus konz. Lösungen von Calciumnitrat hauptsächlich Aragonitkugeln. Verdünnung ist der Aragonitbildung ungünstig. Auch geht der aus verdünnten Lösungen entstandene Aragonit rascher in Kalkspat über als der aus konz. Lösungen gefällte. In der Hitze entsteht leichter Kalkspat, der etwa gebidete Aragonit besitzt Nadelform und ist beständiger, wenn er aus verdünnten Lösungen gefällt ist.

Mit doppeltkohlensaurem Natrium entsteht in der Kälte überwiegend Kalkspat, in verdünnten Lösungen überhaupt kein Aragonit. In der Hitze bilden sich sehr beständige Aragonitkrystalle.

Kohlensaures Ammon fällt aus kalten konz. Lösungen Aragonitkugeln, aus verdünnten Lösungen aber gar keinen Aragonit. In der Hitze bilden sich beide Formen nebeneinander. Ammoniakzusatz begünstigt die Aragonitbildung.

Im allgemeinen reagiert Calciumnitrat wie Chlorcalcium, nur ist der entstehende Aragonit bei ersterem beständiger und Nitratüberschuß der Aragonitbildung weniger ungünstig. Auch hier ergab sich, daß, je alkalischer die Lösung ist, um so reichlicher ist die Aragonitbildung.

Wir sehen also, daß alle die Momente, welche wie Alkaliüberschuß, Hitze usw. geeignet sind, dem Carbonat Kohlendioxyd zu entziehen, für die Bildung des Aragonits günstiger sind. Ob nun, falls unsere obige Annahme von dem Vorhandensein geringer Mengen basischen Calciumcarbonates im Aragonit richtig ist, bei der Umwandlung in Calcit eine Absätti-

[1]) O. Linck, Z. f. Krystall. 41, 633; Ch. Ctrbl. 1906, I, S. 1914.
[2]) H. Leitmeier, N. Jahrb. f. Mineral. 1910, I, S. 49; Ch. Ctrbl. 1910, I, S. 2028.

gung des Hydroxyds durch Kohlendioxyd eintreten wird, und ob erst alsdann die Umwandlung vor sich geht, sind vorerst noch unentschiedene Fragen.

Wenn wir die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Mineralien in Wasser vergleichen, so haben wir da die kleinen Unterschiede von 0,0094 und 0,0105 im Mittel, so daß also auf 100 Teile Calcit 89,5 Teile Aragonit vorhanden sind. Nach Bodländer[1]) ist die gesättigte Lösung in reinem Wasser bei 16° zu 80—83% hydrolysiert.

Nachdem festgestellt worden war, daß in dem Aragonit nach allen seinen Reaktionen tatsächlich etwas Hydroxyd bzw. basisches Salz vorhanden ist, lag es nahe, zu untersuchen, wie groß dieser Betrag sein könnte. Beim Durchsehen der Literatur stellte sich nun heraus, daß schon eine ganze Reihe von Analysen des Aragonits existieren, die bestätigen, daß ein geringer Gehalt an Wasser vorhanden ist. Das Handbuch der Mineralogie von Hintze, in dem alle diese Daten gesammelt sind, ist noch nicht bei den Carbonaten angelangt. Dagegen finden sich in dem Handbuch der Mineralchemie von Rammelsberg folgende Angaben:

Aragonit von:	Gehalt an:	$SrCO_3$	Fe_2O_3	H_2O
1. Tschopauer Berg bei Aussig	Strohmeyer	1,01	0,14	0,21
2. Walsch, Böhmen	Strohmeyer	0,51	0,14	0,20
3. Blaue Kuppe bei Eschwege	Strohmeyer	2,24	0,22	0,31
4. Kaiserstuhl	Strohmeyer	2,46	—	0,41
5. Grube Blagodatskoi, Nertschinsk	Strohmeyer	1,09	—	0,26
6. Papenberg bei Hofgeismar. Stieren		2,22	—	0,39
7. Herrengrund bei Neusohl. Nendwich		0,99	0,11	0,17
8. Retzbanya. Derselbe		0,06	0,19	0,33
9. Gerfalco, Toscana. De Luca		6,67	—	—
		Im Durchschnitt		0,285

Es ist nicht anzunehmen, daß diese 0,285% H_2O, wie sie im Durchschnitt in den acht untersuchten Aragoniten gefunden wurden, nur ein akzessorischer Bestandteil seien. Die neunte Analyse von de Luca scheint nur dem Strontiumcarbonatgehalt gegolten und deshalb den Wassergehalt unberücksichtigt gelassen zu haben. Somit kann, solange nicht vollgültige Gegenbeweise gebracht werden, mit Recht die Behauptung aufgestellt werden, daß nach dem chemischen Verhalten

[1]) Bodländer, Z. physik. Ch. 35, 23; Ch. Ctrbl. 1900, II, S. 934.

und den vorhandenen Analysen der Aragonit basisches Calciumcarbonat in geringen Mengen enthält und dadurch seine Verschiedenheit gegenüber dem Kalkspat in chemischer und krystallographischer Hinsicht bedingt ist.

Nimmt man die Zahl 0,285% H_2O als Durchschnitt an, so ergibt sich, daß auf 1 Mol. H_2O ca. 63 Mol. $CaCO_3$ kommen, bzw. daß in ca. 32 Mol. $CaCO_3$ je eine Hydroxylgruppe vorhanden ist. Weiterhin wurde oben festgestellt, daß auf 100 g = 1 g-Mol. $CaCO_3$ im Aragonit ca. 0,020 g Sauerstoff in der Form des Superoxyds gebunden sind. Dies würde für 32 g-Mol. $32 \times 0{,}02 = 0{,}02$ g-Mol. O_2 bzw. 0,04 g-Atom O geben, so daß also immer erst bei $25 \times 32 = 800$ g-Mol. bas. $CaCO_3$ 25 mit einer Hydroxylgruppe und eines mit Superoxydsauerstoff vorhanden wären.

Die Umwandlungswärme des Aragonits und Kalkspats ist von Foote (a. a. O.) zu 3,9 Cal., von Favre und Silvermann[1]) zu 2,36 Cal. und von Laschtschenko[2]) zu 2,72 Cal. pro Grammolekül $CaCO_3$ bestimmt worden. Da aber die Zusammensetzung des Aragonits bzw. die vorhandene Hydratmenge nicht dabei in Betracht gezogen wurde, sind diese Werte, ganz abgesehen von etwaigem Strontiumgehalt, etwas ungenau. Unter der Annahme, daß auf 63 Mol. des Aragonits 2 Mol. mit einer Hydroxylgruppe vorhanden wäre, würden sich nach den Gleichungen

$$Ca(OH)_2 + 2HCl\,aq = CaCl_2, aq + 30{,}5 \text{ Cal.}$$
$$CaCO_3 + 2HCl\,aq = CaCl_2, aq + CO_2 + 8{,}7 \text{ Cal.}$$

$\frac{30{,}5-8{,}7}{63} = 0{,}344$ Cal. pro Grammolekül berechnen, also nur $^1/_5$—$^1/_8$ der für die Umwandlung beobachteten Wärmetönung. Das Mittel aus den drei Zahlen 3,9, 2,7 und 2,36 ist 3,33. Zieht man hiervon 0,344 Cal. als Mittelzahl für die Differenz zwischen der Umwandlung des Calciumhydroxyds und der des Carbonats ab, so bleiben 2,986 Cal. pro 1 g-Mol. $CaCO_3$ des Aragonits, die dieser bei der Behandlung mit Salzsäure mehr liefert, als der Kalkspat, die also beim Kalkspat zur Trennung der Moleküle mehr aufgewendet werden müssen. Dividiert

[1]) Favre u. Silvermann, Ann. Chim. (1) 37, 434.

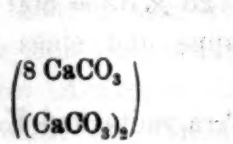
[2]) P. Laschtschenko, a. a. O.

man diese Größe durch die Zahl, die man durch Multiplikation des Gravitofaktors 0,112 × Mol.-Gew. erhält, also in diesem Falle 0,112 × 100 = 11,2, so erhält man folgende Werte:

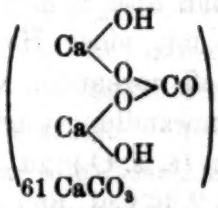
$$\frac{2{,}986}{11{,}2} = 0{,}266 \text{ bzw. } 8 \times 1{,}266 = 10{,}128.$$

Dies besagt aber, daß von 10 Mol. $CaCO_3$ im Kalkspat immer zwei zu einem Doppelmolekül vereinigt sind unter der Voraussetzung, daß die Moleküle im Aragonit überwiegend nur einfache Moleküle $CaCO_3$ enthalten.

Es wäre also für Kalkspat und Aragonit folgende Zusammensetzung anzunehmen:



Kalkspat



Aragonit.

Wenn diese Formeln auch infolge der nicht genügenden Übereinstimmung der Untersuchungsergebnisse nicht als absolut feststehend anzusehen sind, so erhält man hierdurch doch eine immerhin diskutable Anordnung, die die wesentlichsten Momente berücksichtigt. Da durch meine Versuche nachgewiesen wurde, daß reines Kalkhydrat nicht vorhanden sein kann, mußte die Bindung, wie in obiger Formel angegeben ist, so erfolgen, daß ein basisches Carbonat entsteht.

Fassen wir die konstitutionellen Unterschiede des Aragonits gegenüber dem Kalkspat nochmals zusammen, so haben wir folgende:

1. Aragonit enthält basisches Carbonat und zwar zwei Hydroxylgruppen im Mittel auf 163 Mol. Carbonat.

2. Unter der Voraussetzung, daß im Aragonitmolekül nur einfache Moleküle $CaCO_3$ vorhanden sind, muß angenommen werden, daß im Kalkspat auf je acht einfache Moleküle ein Doppelmolekül $(CaCO_3)_2$ kommt.

3. Infolge des Vorhandenseins von Hydroxylresten lagert sich beim Aragonit auch leicht Sauerstoff an und bildet etwas Superoxyd.

Wenn wir Punkt 3 als sekundär und im allgemeinen als unwesentlich für den Bestand des Moleküls ansehen müssen, wäre zu entscheiden, welcher der beiden anderen als der wichtigste für die Konstitution des Aragonitmoleküls anzusehen wäre, bzw. welcher als die eigentliche Grundursache anzusehen ist. Die Entscheidung hierüber ist nicht leicht, da jeder eine Reihe wichtiger Eigenschaften des Aragonits bedingt.

Vergleichen wir mit diesen Feststellungen die hauptsächlichsten Ursachen, welche die Bildung des künstlich dargestellten Aragonits bewirken, so haben wir für letztere die folgenden, allgemein gültigen Regeln:

1. Bei höherer Temperatur bildet sich meist Aragonit. Die Temperaturgrenze ist im allgemeinen bei 30°.[1])

2. Das gleiche ist der Fall für verdünnte Lösungen mit wenig Ausnahmen.

3. Alkalische Lösungen oder Lösungen solcher Verbindungen, die bei höherer Temperatur leicht basischen Charakter erhalten, liefern meist Aragonit.[2])

4. Bestimmte Lösungsgenossen begünstigen die Fällung von Aragonit, andere die von Kalkspat.

Wir sehen also, daß im allgemeinen diejenigen Einflüsse, die wie Temperaturerhöhung, Verdünnung und Vorhandensein von Alkalinität die Bildung basischer Salze bewirken bzw. ermöglichen, auch die Bildung von Aragonit hervorrufen. Bei einer Reihe von Lösungsgenossen ist die Art der Einwirkung nicht so allgemein unter den gleichen Gesichtspunkt zu bringen, da uns hierfür die Kenntnis der einzelnen Beziehungen fehlt. Immerhin ist bemerkenswert und wurde auch schon von Credner[3]) hervorgehoben, daß Strontiumcarbonat die Bildung von Aragonit bewirke. Strontiumcarbonat krystallisiert nur im rhombischen System und überträgt demgemäß dieses auf den Aragonit. So ist es wohl auch zu erklären, daß auch in der Natur da, wo vielleicht nach Lage der Dinge die Bildung von Kalkspat zu erwarten gewesen wäre, durch das vielfach als

[1]) H. Vater, Z. f. Krystallogr. 24, 326; Ch. Ctrbl. 1899, I, S. 217; O. Lincke u. O. Vetter a. a. O.

[2]) Vgl. Meigen a. a. O.

[3]) Credner, dies. Journ. [2] 2, 292 (1870).

Beimischung im Aragonit vorhandene Strontiumcarbonat die rhombische Form der Anordnung bedingt wurde.

Von Interesse ist noch eine Beobachtung von Adler[1]), wonach der aus calciumsulfathaltigem Chlorcalcium durch Fällen mit Ammoniumcarbonat in der Kälte erhaltene Aragonit seine Form auch nach Tagen nur verändert, wenn man Kohlendioxyd einleitet. Dies führt uns zu der anderen Frage, ob bei der Umwandlung von Aragonit in Kalkspat immer vorher oder gleichzeitig die Absättigung des vorhandenen Hydroxyls durch Kohlendioxyd stattfinden muß oder ob diese Aufnahme auch nachträglich statthaben kann. Eine Entscheidung hierüber ist vorerst nach den bisher vorliegenden Versuchsergebnissen nicht gut möglich, da diesbezügliche Beobachtungen nicht vorhanden sind.

Im Anschluß an diese Ausführungen wäre noch kurz das Verhalten von Strontium- und Barymcarbonat zu betrachten. Es ist bekannt, daß diese Carbonate nur im rhombischen System krystallisieren und daß sie, wie im vorerwähnten Falle, so auch im Falle des Alstonits, der aus $BaCO_3$ und $CaCO_3$ besteht, die rhombische Form bevorzugen, während der ebenso zusammengesetzte Barytocalcit monoklin ist und also bei gleicher Zusammensetzung mit dem Alstonit dimorph ist. Nach den Untersuchungen von W. Meigen verhalten sich Strontium- und Baryumcarbonat gegen Kobaltnitratlösungen wie der Aragonit, sie geben beim Kochen einen lilafarbenen Niederschlag. Die Angaben über die Löslichkeit des Strontiumcarbonats schwanken verhältnismäßig stark, von 10—80 mg im Liter, so daß also die Zusammensetzung eine schwankende gewesen sein wird. Das gleiche gilt für das Baryumcarbonat. Die stark fällende Wirkung des Baryumcarbonats gegenüber vielen Metallsalzen ist bekannt. Vom Strontianit liegen nach der Zusammenstellung in Rammelsbergs Mineralchemie Analysen vor, die einen Wassergehalt von 0,07—0,25% angeben. Für den Witherit liegen ältere Analysen von Withering, Klaproth und Bucholz vor, die 78—79,7% BaO angaben. Da der Gehalt eines reinen $BaCO_3$ sich zu 77,67% berechnet, müssen

[1]) Adler, Z. f. angew. Ch. 1897, S. 431.

basische Anteile auch in dem untersuchten Witherit vorhanden sein.

Wir sehen also, daß alles dafür spricht, daß auch im Baryum- und Strontiumcarbonat, wie es in der Natur vorkommt und wohl auch meistens in dem künstlich hergestellten, basische Anteile vorhanden sind, die in gleicher Weise wie beim Aragonit ihren Einfluß auf die Krystallform geltend machen können oder werden.

Eine Prüfung auf das Vorhandensein von Superoxyd habe ich bei zwei Proben gefällten Baryumcarbonats, je einer Probe Witherit und Strontianit vorgenommen. Keine von diesen ergab positive Resultate. Auch dies bestätigt die frühere Annahme, daß die Superoxydbildung beim Aragonit nur sekundärer Natur ist. Allerdings könnte der gepulverte Zustand, in dem sich diese Proben befanden, die Wirkung etwa vorhandenen Superoxydwasserstoffs auf Jodkaliumstärke, verhindert haben.

Über die Valenz des Kohlenstoffatoms in sogen. „ungesättigten" Verbindungen;

von

A. E. Tschitschibabin.

Die interessanten Untersuchungen von Gomberg über das „Triphenylmethyl" erschienen als Anfang der neuen Aera in der Frage nach der Existenz solcher Kohlenstoffverbindungen, in denen das Atom dieses Elementes eine Valenz besitzt, die kleiner, als die gewöhnlich angenommene, ist.

Es ist aber bekannt, daß die Frage nach Dreiwertigkeit und Zweiwertigkeit des Kohlenstoffatoms schon am Anfang der Entwicklung von Strukturtheorien und namentlich zur Erklärung der Struktur von sogen. „ungesättigten" Verbindungen, in welchen man jetzt gewöhlich zweifache und drei-

fache Bindungen von Kohlenstoffatomen annimmt, aufgestellt worden ist.[1])

Als entscheidendes Moment für die Anerkennung solcher Bindungen erschien die Unmöglichkeit der Darstellung von „freien Radikalen" und besonders von solchen Verbindungen, deren Molekül eine ungerade Zahl der Atome enthält, die als ungeradewertig anerkannt worden sind.

Die wichtigsten Nachteile der Hypothese von mehrfachen Bindungen sind allbekannt. Wie wenig befriedigend sie die hierher gehörigen Tatsachen erklärt, ist vortrefflich im bekannten Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson durch folgende Worte ausgedrückt:[2])

. . . „während man auf dem Papier oder am Modell die auf diesem Begriffe sich stützende Formulierung gut durchführen konnte, gewann man doch keine rechte Befriedigung, sobald man in den Formeln mehr, als eine Verteilung der Konstitutionsmöglichkeiten unter die beobachteten Verbindungen suchte."

Eine ganze Reihe von Hilfshypothesen, die vor allem das Ziel haben, die Ungesättigtheit der formal gesättigten Verbindungen mit mehrfachen Bindungen zu erklären, wie solche von Wunderlich, Knoevenagel, Knorr, v. Baeyer usw., erklärt zwar ziemlich befriedigend die Ungesättigtheit, diese wichtigste Eigenschaft der meisten Verbindungen mit mehrfachen Kohlenstoffbindungen, doch allen diesen Hypothesen liegen unbeweisbare Vorstellungen betreffs der Form von Atomen, oder betreffs der Verteilung und Richtung der durch einzelne Valenzen ausgedrückten chemischen Kräfte zu Grunde. Diese Vorstellungen, welche keineswegs Richtungen der Reaktionen voraussagen, oder überhaupt quantitative Schlüsse über chemische Kräfte machen lassen, sind meistens nur Schemata, welche die Tatsache des Ungesättigtseins grob illustrieren. Andere Eigenschaften der Verbindungen dieser Klasse, wie z. B. Nichtexistenz einiger Isomeriearten bei

---

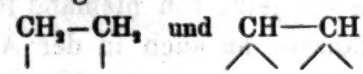
[1]) Eine Übersicht der Arbeiten, die diese Frage betreffen, siehe bei Schneider, Ann. Chem. 157, 185 (1871).

[2]) V. Meyer, Lehrbuch der org. Chemie, 2. Ausgabe, I. Bd., 1. Teil, S. 789.

Benzolderivaten, verhältnismäßiges Gesättigtsein der aromatischen Verbindungen, Eigenschaften von sogen. konjugierten Doppelbindungen, Tautomerieerscheinungen, Stereoisomerie usw. machten immer neue ergänzende Hilfshypothesen erforderlich, so daß jetzt die Lehre von ungesättigten organischen Verbindungen als ein Kapitel der organischen Chemie erscheint, das von einer Unzahl der Hypothesen erfüllt ist, deren Grundsätze nie bewiesen oder durchgeführt werden können, und die nur grobe Illustrationen oder Bildausdrücke für ein mehr oder weniger großes Tatsachengebiet vorstellen.

Als eine der glücklichsten Hypothesen dieser Art erscheint die Thielesche Hypothese von Partialvalenzen und inaktiven Doppelbindungen. Zwar enthält auch hier die formale Seite der Hypothese dieselben Mängel, wie andere Hypothesen, und die folgerichtige Anwendung der formalen Gründe dieser Hypothese führt zu Schlüssen, die den Tatsachen widersprechen, was besonders von Hinrichsen betont wurde, doch das große Verdienst von Thiele besteht darin, daß er mittels seiner Hypothese viele Tatsachen in ein System brachte, die Anlagerungserscheinungen bei aromatischen Verbindungen und bei Verbindungen mit sogen. konjugierten Doppelbindungen betreffen. Früher konnte keine Hypothese die wichtigen Analogien voraussagen oder erklären, die Thiele mit so glänzendem Erfolge mittels seiner Hypothese illustrierte; und dadurch gab er einen starken Anstoß zu neuen Untersuchungen.

In letzter Zeit tritt Hinrichsen der Theorie von zweifachen und dreifachen Bindungen entgegen und läßt für Erklärung der Eigenschaften von ungesättigten Kohlenstoffverbindungen Drei- und Zweiatomigkeit des Kohlenstoffs zu. Hinrichsen bleibt aber auf dem Boden der Maximalvalenzlehre, d. h. er läßt für jedes Atom eine präexistierende Zahl der Affinitätseinheiten zu, die als Valenzen bezeichnet werden. Dabei muß er in Äthylen und Acetylen die Existenz von freien Valenzen zulassen, und daher werden von ihm die Formeln dieser Verbindungen als

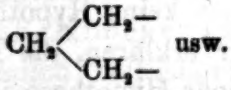


(Lückenformeln) ausgedrückt.

Die Lehre von der konstanten Maximalvalenz enthält in

sich eine Hypothese der Art, welche oben charakterisiert wurde. Diese Hypothese besteht namentlich in der Vorstellung von der Präexistenz der konstanten Quote von Affinitätseinheiten bei jedem Atom. Diese Vorstellung kann nur mittels Nebenhypothesen verständlich gemacht werden. Eine solche ist z. B. die von gesonderten Affinitätskräften, oder die von besonderen Richtungen für chemische Kräfte im Raume, wie z. B. in der bekannten Spannungshypothese von v. Baeyer, oder wie bei Werner, die Vorstellung von der Raumerfüllung neben dem Atom durch andere Atome, oder durch Sphären, außerhalb welcher die chemischen Kräfte nur wirken können usw.

Die Anerkennung der Formel mit freien Valenzen scheint die schwächste Stelle der Theorie von Hinrichsen zu sein und hat eine Kritik von Seiten verschiedener Gelehrten, wie Werner, Jacobson, Friend u. a. veranlaßt hat. In der Tat, wie ganz richtig von Werner betont ist, erklärt die Hypothese der freien Valenzen immer die Hauptsache nicht, auf welche die Theorie von mehrfachen Bindungen gegründet ist, und mit deren Hilfe sie bis jetzt erhalten wurde, d. h. die Nichtexistenz solcher Verbindungen, wie Methylen, Äthyliden, ungesättigten Trimethylens



usw.

Für das den Verbindungen mit Lückenbindungen in hervorragendem Maße charakteristische Merkmal, daß die beiden ungesättigten Valenzen an benachbarten Atomen sich befinden müssen, bleibt Hinrichsen jegliche Erklärung schuldig.[1])

Das Streben, so viel wie möglich in der Valenzlehre und deren Anwendung zur Erklärung von Existenz und von Eigenschaften der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen unbeweisbare Hypothesen zu vermeiden, führte mich zu Schlüssen, welche den Gegenstand dieser Abhandlung bilden sollen.

Die Ansichten, die den hier entwickelten Schlüssen zu Grunde gelegt sind, sind nach ihrem Wesen nicht neu. Doch scheint mir, daß sie bis jetzt von niemand folgerichtig bis zum Ende, — wie im ganzen, so auch in der Anwendung auf die

[1]) Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905. S. 35.

Lehre von ungesättigten Kohlenstoffverbindungen, — durchgeführt worden sind. Am erschöpfendsten und am folgerichtigsten sind die Ansichten, die den hier darzulegenden verwandt sind, von Werner ausgesprochen worden. Doch in seinen weiteren Schlußfolgerungen verläßt auch dieser Gelehrte den festen Boden seiner Grundsätze und wendet sich zu unbeweisbaren Hypothesen, die namentlich in der Vorstellung über die Erfüllung der Anziehungssphären einzelner Atome und über die Abhängigkeit der Affinitätskräfte von dem Zusammenfallen der Durchschnitte dieser Sphären, wie auch in der auf dieser Hypothese basierenden Vorstellung von der „Koordinationszahl" bestehen. Am weitesten in der Anwendung ähnlicher Ansichten auf die Untersuchung organischer Substanzen ist Flürscheim[1]) gegangen, doch in der Entwicklung der Grundsätze dieses Gelehrten gibt es viele Unklarheiten und manche seiner Schlüsse scheinen mir einseitig und zu kategorisch zu sein.

Wenn wir alle hypothetischen Vorstellungen abwerfen wollen, so müssen wir auf eine Definition der Valenz kommen, die der von Lossen[2]) gegebenen ähnlich ist:

„Der Wert (die Valenz) eines Atoms ist eine Zahl, welche ausdrückt, wie viel Atome sich in der Bindungszone desselben befinden."

Lossens Definition kann man verschärfen, wenn man die etwas unbestimmte „Bindungszone" durch das Wort „Bindung" ersetzt, indem man sagt:

„Die Valenz eines Atoms ist eine Zahl, welche ausdrückt, wie viel Atome sich in direkter Bindung mit demselben befinden."

Eine solche Definition macht die Vorstellung von mehrfachen Bindungen unmöglich, und dem entsprechend finden wir bei Lossen folgendes: „Ein Atom kann sich aber nicht zweimal in der Bindungszone des nämlichen Kohlenstoffatoms befinden, das anzunehmen hat keinen Sinn. Meine Betrachtungsweise kennt keine sogenannten mehrfachen Bindungen mehrwertiger Atome."

Zum ähnlichen Schlusse kam auch Claus:[3]) „Die An-

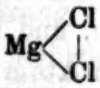
[1]) Dies. Journ. [2] 71, 497 (1905).
[2]) Ann. Chem. 204, 265 (1880). Siehe Ber. 20, 3306 (1887).
[3]) Ber. 14, 432 (1881).

nahme von Valenzen, als in mehrwertigen Atomen präexistierender, ihrer Wirkungsgröße nach bestimmter Affinitätseinheiten ist eine ebenso unbegründete, wie unnatürliche Hypothese."

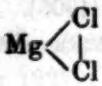
Gegen die Hypothese von gesonderten Valenzen äußerte sich vielfach auch Werner, der die Valenzdefinition gab, die der oben gegebenen sehr ähnlich ist. Nach Werner „bedeutet die Valenz ein von Valenzeinheiten unabhängiges, empirisch gefundenes Zahlenverhältnis, in welchem sich die Atome miteinander verbinden, und welches nicht von einem Atom allein, sondern von der Natur sämtlicher Elementaratome, die sich zum Molekül vereinigen, abhängig ist."

Die letzten Worte stellen eine äußerst wichtige Folgerung aus dem ungeheuren Tatsachenmaterial dar, über welches jetzt die Chemie verfügt. Die ganze Wichtigkeit dieser Folgerung scheint mir auch von Werner selbst nicht in genügendem Maße geschätzt zu werden. In Fällen der einfachsten Verbindungen stellt sie eine Verallgemeinerung von allbekannten Tatsachen dar: z. B. wissen wir, daß der Schwefel sich mit dem Wasserstoff im Verhältnisse von einem Atom zu zwei Wasserstoffatomen verbindet, mit Sauerstoff zu zwei und drei Atomen, mit Fluor zu sechs usw. Der Phosphor gibt mit dem Wasserstoff eine Verbindung, in der auf ein Atom Phosphor drei Wasserstoffatome, mit Chlor drei und fünf Chloratome enthalten sind usw.[1])

[1]) Michaels Ansichten über die Valenz scheinen mir einerseits zu „nihilistisch" zu sein, da in ihnen der prinzipielle Unterschied zwischen direkten und indirekten Bindungen der Atome abgeleugnet ist. So schreibt z, B. Michael die Formel des Magnesiumchlorids als



aus dem Grunde, weil die beiden Chloratome Einfluß auf einander ausüben müssen und tatsächlich ihn ausüben. Es unterliegt keinem Zweifel, daß alle Atome, die ein Molekül bilden, einen mehr oder weniger großen Einfluß aufeinander haben; sogar in Fällen von solchen Isomeren, welche sich leicht ineinander umwandeln (Tautomerie), tritt völlig klar zu Tage ein vorzugsweiser Einfluß der in direkter Bindung mit Wasserstoff stehenden Atome gegenüber dem Einfluß anderer Atome. Die Verbindung

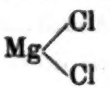


Werner hat auch das Verdienst der genauen Formulierung und zum Teil auch der experimentellen qualitativen Bestätigung des Schlusses, daß die Stärke einzelner Valenzen jedes Atoms nicht konstant ist[1]), sondern von einer Verbindung zur anderen unter dem Einflusse der übrigen mit demselben Atom verbundenen Radikale variiert. Derselbe Gedanke wurde etwas später vom energetischen Standpunkt aus von Swientoslawsky streng begründet[2]), welcher zeigte, daß in den meisten Fällen der thermische Effekt des Sprengens von gleichartigen Bindungen in jedem einzelnen Falle verschieden ist. Für „Doppelbindungen" wurden Untersuchungen, welche zum Teil auch quantitativen Charakter haben, von Bauer[3]) ausgeführt.

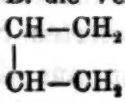
Werner hat den wesentlichen Unterschied der oben angeführten Definition der Valenz, vom Grundprinzip der gebräuchlichen Valenzlehre, welches schon im Worte „Valenz" (Äquivalenz) ausgedrückt wird, nicht hervorgehoben. Gewöhnlich wird zugelassen, daß Atome jedes Elementes nach ihrer Verbindungsfähigkeit mit allen Elementen der bestimmten Zahl von Wasserstoffatomen gleich (äquivalent, oder gleichwertig) gehalten werden können. In der Tat aber ist Verbindungs-

---

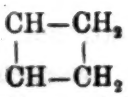
sollte, nach meiner Ansicht, isomer und nicht identisch mit der Verbindung



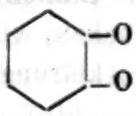
sein, wie z. B. die Verbindung

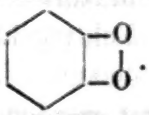


(Butadien) der Verbindung



(Cyklobuten) isomer, doch nicht identisch ist. Die zwei Formeln für das Orthochinon müssen auch isomere Substanzen ausdrücken,





Andererseits scheint mir die Definition der Valenz, als eines Maßes für chemische Kräfte, wenn auch eines „rohen" Maßes, der Wirklichkeit zu widersprechen. Die Valenz ist kein Maß für die chemische Energie, wie die Zahl der Begleiter eines Planeten, oder die Planetenzahl einer Sonne kein Maß für die Schwerkraftenergie der Weltkörper ist.

[1]) Ber. **39**, 1278 (1906).

[2]) Ber. **40**, 1257, 1692 (1908); Z. f. phys. Ch. **65**, 513 (1909).

[3]) Dies. Journ. [2] **72**, 206 (1905).

fähigkeit jedes Atoms mit verschiedenen Atomen nicht gleich; z. B. kann die Valenz gegen Sauerstoff mit der Valenz gegen Wasserstoff nur infolge der willkürlichen Anerkennung der Gleichwertigkeit des Sauerstoffs in allen Oxyden mit zwei Wasserstoffatomen verglichen werden. Die Halogenatome werden ebenso willkürlich in allen Verbinduugen, mit Ausnahme ihrer Sauerstoffverbindungen, als einem Wasserstoffatom gleichwertig angenommen. In vielen Fällen wurde die Valenz nach den Umsetzungsreaktionen ausgerechnet, was ebenfalls willkürlich ist. Tatsächlich ist die Valenz bei den Substitutionsreaktionen ebenso veränderlich, wie die Verbindungsvalenz, und können die beiden Valenzen auch von einander verschieden sein. So sollte z. B. nach den Reduktionsreaktionen von Nitroverbindungen zu primären Aminen der Sauerstoff als einwertig erkannt werden

da hier jedes Sauerstoffatom durch ein Wasserstoffatom ersetzt wird. Denselben Schluß könnte man auch aus der Reduktion des Schwefeldioxyds zum Schwefelwasserstoff ($SO_2 \longrightarrow SH_2$) und aus vielen anderen Reaktionen ableiten.

Aus dem oben gesagten folgt, daß die Anwendung des modernen Systems der Valenzzahlen nur für die Erscheinungen einwandfrei ist, aus denen diese Zahlen abgeleitet wurden. Am weitesten kann es zu den Ionenreaktionen, d. h. zu Umsetzungsreaktionen der elektrolytisch dissoziierten Substanzen angewendet werden, da viele Valenzzahlen aus diesen Reaktionen berechnet wurden. Die modernen Ansichten über die Natur der Materie lassen in diesen Zahlen, die auch die Valenz gegen Elektrizitätsatome ausdrücken, einen besonders tiefen Sinn erblicken, doch dessen Aufklärung kann erst in Zukunft erwartet werden.

Wenn man auf dem Boden der unteilbaren chemischen Energie verbleiben und unbeweisbare Hypothesen vom sterischen Charakter vermeiden will, so verliert die Vorstellung von mehrfachen Bindungen überhaupt jeden Sinn. Da die einzige noch mögliche Vorstellung von diesen Bindungen als von solchen, wo für die Bindung die zweifache oder dreifache

Energiemenge im Verhältnisse zur einfachen Bindung verbraucht wurde, nicht nur den Tatsachen widerspricht, sondern auch jeden Sinn verliert, nachdem bewiesen wurde, daß die einfache Bindung selbst, wie oben gesagt wurde, nicht konstant ist, sondern sich mit den Änderungen der übrigen Radikale verändert. Dann bleibt nur die allgemeine Vorstellung von der Bindung zwischen zwei Atomen übrig, die der ganzen Strukturlehre zugrunde liegt.

Nach den oben entwickelten Gesichtspunkten kann die Struktur von Äthylen und Acetylen nur durch die Formeln $CH_2—CH_2$ und $CH—CH$ ausgedrückt werden, d. h. man muß das Kohlenstoffatom im Äthylen als dreiatomig und im Acetylen als zweiatomig annehmen. Dabei soll aber der Umstand nicht außer Acht gelassen werden, daß die Zwei- bzw. Dreiatomigkeit von selbst den Sättigungsgrad noch nicht bestimmt; solcher wird nur durch alle mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Radikale bestimmt.

Wie aus dem obigen hervorgeht, ist solche Atomigkeit nicht mit der üblichen Valenzzahl identisch. So muß das Kohlenstoffatom, gemäß der obigen Valenzdefinition, im Kohlendioxyd,

als zweiatomig, im Kohlenoxyd oder in Isonitrilen sogar als einatomig, C—O, R—N—C, angenommen werden.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen wäre es zweckmäßiger, die Valenz in dem hier angenommenen Sinne von der üblichen bedingt unveränderlichen Wertigkeit zu unterscheiden, und es scheint mir am zweckmäßigsten, für die übliche Vorstellung von der Gleichwertigkeit eines gegebenen Atoms einer bestimmten Zahl der Wasserstoffatome gegenüber das Wort „Valenz“ oder „Wertigkeit“ bestehen zu lassen, und die tatsächliche Zahl der Atome, welche sich in direkter Bindung mit dem gegebenen Atom befinden, namentlich durch das Wort „Atomigkeit“ zu bezeichnen. Doch in Anbetracht der Gewöhnung an eine frühere Terminologie kann dasselbe Ziel auch dadurch erreicht werden, daß für den neuen Begriff ein neuer Ausdruck „Bindigkeit“ oder „Bindefähigkeit“ eingeführt wird, wobei z. B. das Kohlenstoffatom im Methan als vier-

bindig, im Äthylen als dreibindig, in Acetylen und Kohlendioxyd als zweibindig, in Kohlenoxyd und Isocyanradikal als einbindig usw. bezeichnet werden könnte.

Die Einführung des Begriffes von der Bindefähigkeit schließt nicht die Anwendung des Gleichwertigkeitsbegriffes aus und hat nur den Zweck, die Anwendung des letzteren Begriffes auf das Gebiet solcher Verbindungs- oder Substitutionserscheinungen zu beschränken, welche zur Ableitung der Valenzzahlen gedient hatten.

Vielleicht wird es nicht überflüssig sein, darauf hinzuweisen, daß die Einführung des Begriffes von Bindefähigkeit und die hier erörterte Kritik der Ansichten über die Valenz in keinem Widerspruche mit dem periodischen Gesetz stehen. Die Systematik der Verbindungen nach der Bindefähigkeit der Atome führt zu manchen interessanten Verallgemeinerungen, die sonst nicht so klar zum Vorschein kommen.

In vielen Fällen führt die Anwendung der Begriffe „Valenz" oder „Wertigkeit" wie auch „Bindefähigkeit" gleich leicht zu denselben Schlüssen, und bei den Verbindungen der Elemente mit den einwertigen Atomen fallen die beiden Begriffe völlig zusammen. Deswegen will ich im nachfolgenden überall, wo es möglich ist, die Worte Wertigkeit oder Atomigkeit gebrauchen.

Der für weitere Schlüsse wichtigste Satz der hier entwickelten Valenzlehre, welcher, wie erwähnt, von Werner ausgesprochen wurde, kann auf folgende Weise formuliert werden: Die Valenz, wie auch der Sättigungsgrad, d. h. der Vorrat der chemischen Energie eines einzelnen Atoms, ist eine Funktion der Atome und Radikale, die mit diesem Atom verbunden sind. So gibt z. B. der Schwefel mit dem Fluor die beständige Verbindung SF_6, während mit Chlor die Verbindung SCl_4 schon bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig, und jedenfalls in Bezug auf das Schwefelatom völlig „gesättigt" ist, da der Schwefel hier schon keine Neigung zu einer weiteren Vereinigung besitzt. In bezug auf Fluor ist der Schwefel sechsatomig, zum Chlor ist er maximal vieratomig; Phosphor kann in bezug auf Chlor fünfwertig, auf Jod nicht mehr als dreiwertig wirken.

Gegenwärtig haben wir keine Methoden der quantitativen

Bestimmung des Sättigungsgrades von einzelnen Atomen und keine Möglichkeit, die Stabilität der Substanzen vorauszusagen, welche durch Vereinigung der bestimmten Atome gebildet sind, da hier außer dem Sättigungsgrade noch „passive Widerstände" eine wichtige Rolle spielen, über welche wir überhaupt so gut wie nichts wissen. Alles, was uns über den Sättigungsgrad bekannt ist, stellt Resultate der Beobachtungen und empirische Regelmäßigkeiten dar, die vorzugsweise qualitativen Charakter haben. Doch schon die Anwendung dieser Regelmäßigkeiten zur Erklärung der Eigenschaften von Kohlenstoffverbindungen gibt die Möglichkeit, ohne Hilfshypothesen nicht nur die Existenz, sondern auch viele Eigenschaften von sogen. ungesättigten Verbindungen zu erklären.

Die Sättigung der Verbindungen in bezug auf irgend ein Atom hängt von sehr vielen Bedingungen ab, von denen die folgenden vier die wichtigsten sind.

1. Der Sättigungsgrad ist um so größer, je größer die Zahl der Atome (oder Radikale) ist, die mit dem bestimmten Atome in Verbindung steht (das Kohlenstoffatom in CO_2 ist gesättigter als in CO, das Phosphoratom gesättigter im PCl_5 als im PCl_3 usw.).

2. Bei gleicher Atomzahl ist die Sättigung um so größer, je weiter vom Sättigungszustand die Atome abstehen, die in direkter Bindung mit dem gegebenen Atom stehen (das Zinnatom in SnO_2 ist gesättigter als in $Sn(OH)_2$).

3. Bei der Verbindung mit Elementen derselben Gruppe wird die Sättigung früher mit Elementen vom höheren Atomgewicht erreicht. Dieselbe Erscheinung findet auch gegenüber schwereren Radikalen im Vergleich mit leichteren statt.

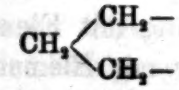
4. Auf den Sättigungsgrad hat der elektrochemische Charakter der Elemente Einfluß. Wie es scheint, wird die chemische Energie eines Atoms um so mehr ausgenutzt, je verschiedener ihr elektrochemischer Charakter ist.

Außer den aufgezählten Ursachen der Sättigung und Beständigkeit der Substanzen sind auch viele Besonderheiten der Struktur: Symmetrie des Moleküls, cyklische Struktur, stereochemische Verhältnisse und andere Ursachen, die zum Teil noch unbekannt sind, von Einfluß.

Wie schon oben hervorgehoben ist, erscheint als die wich-

tigste Frage bei der Annahme von dreiwertigem Kohlenstoff im Äthylen und zweiwertigem im Acetylen die Frage nach der Existenz solcher Verbindungen, wie Methyl, Methylen usw. Hinrichsen hat ganz richtig bemerkt, daß das Methyl aller Wahrscheinlichkeit nach gemäß der van't Hoffschen Regel der Valenzverminderung mit der Temperaturerhöhung bei höheren Temperaturen existenzfähig ist, und daß es bei niedrigeren Temperaturen wegen seiner Ungesättigtheit zu Äthan polymerisiert wird. Noch wahrscheinlicher scheint mir die Existenz bei höheren Temperaturen vom Methylen zu sein, welches sich bei tieferen Temperaturen zum Äthylen, Propylen usw. polymerisiert. Mir scheint es möglich, daß es beim raschen Übergange von hohen Temperaturen zu sehr tiefen, z. B. beim Erkalten mit flüssiger Luft, gelingen wird, das Methylen in metastabilem Zustand zu erhalten.[1])

Bei tieferen Temperaturen ist also das Kohlenstoffatom im Methylen stark ungesättigt, und die Anlagerung des dritten Wasserstoffatoms sättigt es nicht so, daß die sich dabei bildende Substanz, d. h. das Methyl, bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig wäre.[2]) Doch vom Standpunkt der konstanten Valenz und freier Valenzeinheiten sollte kein großer Unterschied zwischen Methyl CH_3 und Äthylen $CH_2{-}CH_2$, oder zwischen Äthyliden $CH_3{-}CH{=}$, Propylen $CH_3{-}CH{-}CH_2$ und ungesättigtem Trimethylen



sein, und die ziemlich große Beständigkeit von Äthylen und Propylen erscheint als eine Tatsache, die der Anerkennung von Hinrichsens Ansichten entgegensteht.

Von dem Gesichtspunkte der unzerlegbaren Affinität des

---

[1]) Überhaupt entsprechen die älteren Darstellungsversuche von Methylen, die ein negatives Resultat gaben, meistens schon nicht der gegenwärtigen Untersuchungstechnik, und dieses negative Resultat kann keineswegs als das endgültige betrachtet werden.

[2]) Es kann auch sein, daß diese Substanz noch labiler als das Methylen ist, indem sie nämlich bei höheren Temperaturen sich in ein stabileres System ($2\,CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2$) umwandelt und bei tieferen zum Äthan ($2\,CH_3 = CH_3{-}CH_3$) polymerisiert wird.

Atoms ist es ohne jegliche Hypothese klar, daß im Äthylen die beiden Kohlenstoffatome gesättigter sein müssen als im Methyl, und zwar gemäß der Regel 2., da hier zwei ungesättigte (dreiatomige) Kohlenstoffatome, anstatt jedes mit einem Wasserstoffatom, sich gegenseitig sättigen.

Andererseits gibt es keinen Grund, zu glauben, daß das Methylen genau in demselben Maße die Affinität des Kohlenstoffatoms sättigen müsse, wie zwei Wasserstoffatome, d. h. daß das Äthylen in demselben Maße gesättigt sein muß wie das Methan; gerade umgekehrt, entsprechend dem oben angeführten Satze von Werner, müssen Methylen und zwei Wasserstoffatome in verschiedenem Maße die Affinität des Kohlenstoffatoms sättigen, geradeso, wie z. B. die einfache Bindung des Stickstoffs mit Wasserstoff im Ammoniak, $NH_2—H$, nach ihrer Sättigung sich von der ebenfalls „einfachen" Bindung der zwei Amide im Hydrazin, $NH_2—NH_2$, stark unterscheidet.

Dieser Schluß kann wie folgt verallgemeinert werden: Die dreiatomigen Kohlenstoffatome sind meistens ungesättigt und eben darum sättigen sie gegenseitig ihre Affinität in höherem Grade, als wenn dieselben mit der gleichen Zahl der Atome von vieratomigem Kohlenstoff gesättigt werden.

Wenn man diese Schlußfolgerung noch weiter führt, so muß man zu folgendem Schlusse kommen: Ein dreiatomiges Kohlenstoffatom, welches mit zwei solchen Atomen verbunden ist, muß im Mittelwert noch gesättigter sein, als in Verbindung mit nur einem dreiatomigen Kohlenstoffatom.

Letztere Fälle haben wir in Verbindungen mit sogen. konjugierten Doppelbindungen, deren einfachster Repräsentant das Divinyl oder Butadien, $\overset{1}{C}H_2—\overset{2}{C}H—\overset{3}{C}H—\overset{4}{C}H_2$, ist. Darin sind die dreiwertigen Atome 1 und 4 mit nur einem dreiatomigen Kohlenstoffatom, und die Atome 2 und 3 jedes mit zwei dreiatomigen Kohlenstoffatomen verbunden. Natürlich muß man erwarten, daß die Atome 2 und 3 gesättigter sind, als die Atome 1 und 4, und daß Anlagerungsreaktionen vor allem auf die letzten Atome gerichtet sein müssen.

Diese Vorstellung schließt die Möglichkeit der Anlagerung

in Stellung 1, 2 keineswegs aus, da die sich anlagernden Molekeln aller Wahrscheinlichkeit nach in den meisten Fällen erst nur mit einem Atom (1 oder 4) in Verbindung treten, z. B.

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH{-}CH{-}CH_2 \\ \quad | \\ \quad Br_2 \end{array}$$

und die Abspaltung eines Molekelteiles, im angegebenen Falle eines Atoms Brom durch ein zweites Kohlenstoffatom, eine sekundäre Erscheinung darstellt. Nach der Anlagerung eines Mol. Brom an das Atom 1 behält Atom 3 einen etwa unveränderten Sättigungsgrad, aber Atom 2 muß ungesättigter werden, und wegen seiner räumlichen Nähe zum Atom 1 besteht Aussicht, daß das zweite Bromatom beim Ende der Reaktion gerade an dieses Atom angelagert sein wird. Anlagerungsfälle in Stellung 1, 4 können in bedeutendem Maße nur unter der Bedingung stattfinden, daß Atom 2 infolge seiner Strukturbesonderheiten auch nach dem Anlagern des zweiten Mol. zum Atom 1 noch gesättigter bleibt als Atom 4. Solchen Fall haben wir, wie es scheint, im Divinyl selbst, und deswegen kann man ihn in noch höherem Grade bei den Divinylhomologen vom Typus

$$\begin{array}{l} CH_2{-}C{-}C{-}CH_2 \\ \quad\quad | \quad | \\ \quad\quad R \quad R \end{array}$$

erwarten. Dagegen ist für Homologe vom Typus R—CH—CH—CH—CH—R, und besonders für phenylierte Homologe die Anlagerung in 1, 2 wahrscheinlich.[1])

Im Gegensatz dazu besteht im Falle der Anlagerung von einzelnen Atomen, wie für den Wasserstoff in statu nascendi immer Aussicht, daß die Anlagerung in Stellung 1, 4, neben Anlagerung in 1, 2, zuweilen ausschließlich stattfinden wird.[2])

Wenn wir die aromatischen Verbindungen und in erster Linie das Benzol selbst betrachten, so müssen wir, gemäß den obigen Sätzen, zum Schluß kommen, daß diese Verbindungen

---

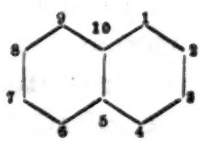
[1]) Vgl. Strauss, Ber. 42, 2866 (1909).

[2]) Auf die zeitliche Getrenntheit der Anlagerung an beide Kohlenstoffatome wurde von Flürscheim nicht hingewiesen, welcher die Möglichkeit der Anlagerung in 1,2 für konjugierte Doppelbindungen zu beweisen suchte, weshalb die Beweisgründe dieses Verfassers, der auf dem richtigen Wege war, mir nicht überzeugend erscheinen.

im Mittelwert einen größeren Sättigungsgrad haben werden, als Verbindungen des dreiatomigen Kohlenstoffs mit offenen Ketten, und wir können uns auch erklären, weshalb der „aromatische Charakter" schon beim Anlagern von zwei Wasserstoffatomen zum Benzolkern verloren geht.

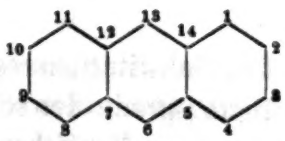
Die oben dargelegten Erwägungen erscheinen mit einigen weiter unten mitgeteilten als ein Äquivalent der Thieleschen Hypothese der Partialvalenzen, doch sind sie, wie mir scheint, frei von der Hypothesenschaar, die den Thieleschen Schlußfolgerungen zugrunde liegen, und führen zu Schlüssen, die mit den Tatsachen besser stimmen.

Die obigen Schlüsse können auch den Unterschied in den Eigenschaften zwischen Naphthalin- und Benzolderivaten erklären. Im Naphthalin



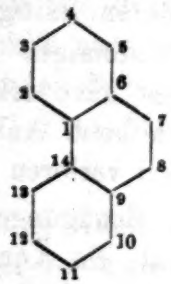
befinden sich nur die Atome 2, 3, 7, 8 etwa in derselben Lage, wie Benzolkohlenstoffatome. Die Atome 5 und 10 sind nicht mit zwei, sondern mit drei dreiatomigen Kohlenstoffatomen verbunden; deswegen müssen sie am stärksten gesättigt sein. Die Gesättigtheit der Atome 5 und 10 muß auf die Atome 1, 4, 6, 9 von Einfluß sein, so daß die letzteren einen kleineren Sättigungsgrad als Benzolkohlenstoffatome besitzen müssen.

Im Anthracen



müssen aus denselben Gründen die Atome 6 und 13 einen noch kleineren Sättigungsgrad, als die Atome 1, 4, 8, 11 besitzen. Die Anlagerung muß hier vor allem in Stellung 6, 13 stattfinden, da beim Anlagern an das Atom 6 die Ungesättigtheit des Atoms 13 in hohem Grade wachsen muß.

Das Phenanthren



enthält die weniger gesättigten Atome 2, 5, 7, 8, 10, 13.

Die Sättigung der Kohlenstoffatome des Benzols muß in seinen Derivaten um so stärker gestört werden, je ungesättigtere Atome den Wasserstoff ersetzen. Dadurch wird leicht erklärlich, warum z. B. das Anilin eine Substanz ist, die äußerst veränderlich, z. B. bei der Oxydation ist, und wegen der symmetrischen Struktur des Benzolmoleküls kann man erwarten, daß am ungesättigsten das Kohlenstoffatom erscheinen wird, das in p-Stellung zur Amidgruppe sich befindet. Dieselbe Ursache muß auch das Phenol ungesättigt machen.

Die ortho-Kohlenstoffatome müssen im Vergleich mit den Metaatomen etwas ungesättigt sein. Auf diese Weise wird die Substitution in o- und p-Stellungen erklärt.

Wenn dagegen ein Benzolwasserstoffatom durch Gruppen substituiert wird, die die Affinität des Kohlenstoffatoms weniger als das Wasserstoffatom sättigen, wie z. B. die Nitrogruppe infolge des Einflusses von zwei mit dem Stickstoff gebundenen Sauerstoffatomen, so sind ortho- und para-Atome etwas gesättigter als meta-Atome. Das bezieht sich auch auf die Aldehydgruppe und besonders auf das Carboxyl, wo ein ähnlicher Einfluß durch Sauerstoffatome der Aldehyd- und Carboxylgruppe ausgeübt wird.

Die Frage nach den Substitutionsregeln im Benzolkern in Abhängigkeit vom Sättigungsgrade der schon vorhandenen Substituenten war Gegenstand ausführlicher Untersuchungen von Flürscheim.[1]) Das Tatsachenmaterial wurde von ihm sorgfältig gesammelt. Deswegen beschränke ich mich in dieser Abhandlung auf obige Schlüsse und verweise auf die Arbeiten dieses Verfassers.

[1]) Dies. Journ. [2] **71**, 497 (1905); **66**, 321 (1902); **76**, 165, 185 (1907). Siehe auch J. chem. soc. **95**, 718 (1909); **97**, 84 (1910).

Doch Flürscheims theoretische Schlußfolgerungen scheinen mir nicht einwandfrei, einzelne Sätze zu einseitig und zu kategorisch zu sein, welcher Umstand eine scharfe Kritik von Holleman und zum Teil auch von Obermiller[1]) hervorgerufen hat. Diese Kritik scheint auch mir zum Teil richtig zu sein.

Als Grundfehler von Flürscheims Auseinandersetzungen erscheint das Verwechseln der Vorstellung von einer festen Bindung mit der Vorstellung von der Energiemenge, die von dem Atom für die Bindung mit einem anderen Atom verbraucht wird. Tatsächlich erscheint als festeste Bindung (d. h. solche, welche am schwersten bei chemischen Reaktionen zerstört wird) jede Bindung, wenn die beiden untereinander in Verbindung stehenden Atome gesättigt sind, unabhängig von der Energiemenge, die auf gegenseitige Sättigung gerade dieser Atome verbraucht wurde. Als gute Illustration dieses Satzes kann namentlich die sogen. Äthylen- oder doppelte Bindung dienen, da sie bekanntlich sehr schwach im Vergleich mit der „einfachen" Bindung ist, obwohl hier auf die gegenseitige Bindung von beiden Kohlenstoffatomen mehr Energie verbraucht wurde, als im Falle der „einfachen" Bindung. Auf die Substitutionserscheinungen gemäß dem unten Erörterten muß in erster Linie die Ungesättigtheit von einzelnen Atomen von Einfluß sein, d. h. der Rest von chemischer Energie, über welchen das Atom noch verfügen kann.

Hollemans[2]) Vorwurf, daß im Momente der gegenseitigen Annäherung von Molekülen, oder, wie er sich ausdrückt, im Momente des Erscheinens des dritten Atoms auf der „Szene" die anziehenden Kräfte sich völlig verändern müssen, scheint mir nicht überzeugend zu sein. Wenn man von der Ungesättigtheit der Atome spricht, so versteht man unter diesem Ausdruck (der freilich etwas unbestimmt ist, da wir noch keine bestimmte Vorstellung über die Form der chemischen Energie haben) nicht solche Kräfte, welche im statischen Zustande des

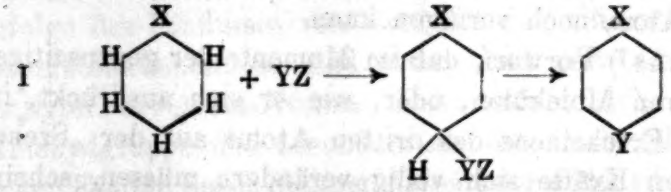
---

[1]) Obermiller, Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern. Leipzig 1909.

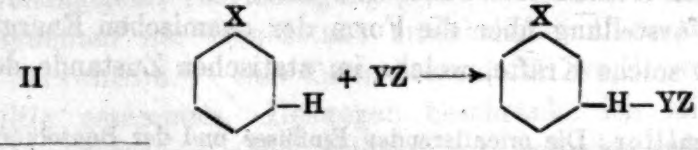
[2]) Siehe z. B. die Abhandlung dieses Verfassers in Bull. soc. chim. (4) Bd. IX—X, Heft XIV, welche das Ergebnis seiner experimentalen und theoretischen Untersuchungen enthält.

Moleküls existieren, sondern namentlich die Kräfte, welche beim Erscheinen der „dritten" Atome zur Wirkung kommen. Die folgerechte Durchführung des Hollemanschen Prinzips sollte dazu führen, jeglichen Voraussagungen betreffs der Reaktionsrichtungen überhaupt zu entsagen.

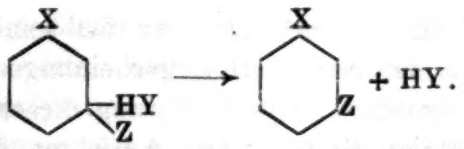
Doch auch Flürscheims Anschauungen über die Substitutionsfähigkeit scheinen mir, wie gesagt, etwas einseitig zu sein. Die Substitutionsfähigkeit erscheint jedenfalls als Resultat von mehr oder weniger komplizierten Prozessen. Ohne Zweifel muß der Substitution die Annäherung von Molekülen vorausgehen, die dazu führt, daß ein oder mehrere Atome der beiden Moleküle in den Kreis der gegenseitigen Anziehung kommen. Mit anderen Worten, der Substitution muß die Anlagerung vorangehen[1]), wie schon durch das bekannte Schema von Kékulé ausgedrückt werden sollte. Solche Anlagerung muß immer eine mehr oder weniger starke Veränderung in dem Sättigungsgrade anderer Atome in dem Molekül hervorrufen, was zu Atomumlagerungen innerhalb des neuen Moleküls oder auch zur Abspaltung von einigen Elementen und zur Bildung von neuen Molekülen führen kann. Dementsprechend kann die Substitutionsfähigkeit erstens durch die Ungesättigtheit der Atome verursacht werden, die sich in direkter Bindung mit dem zu substituierenden Atom befinden. Solche Reaktionen können durch folgendes schematisches Beispiel illustriert werden:



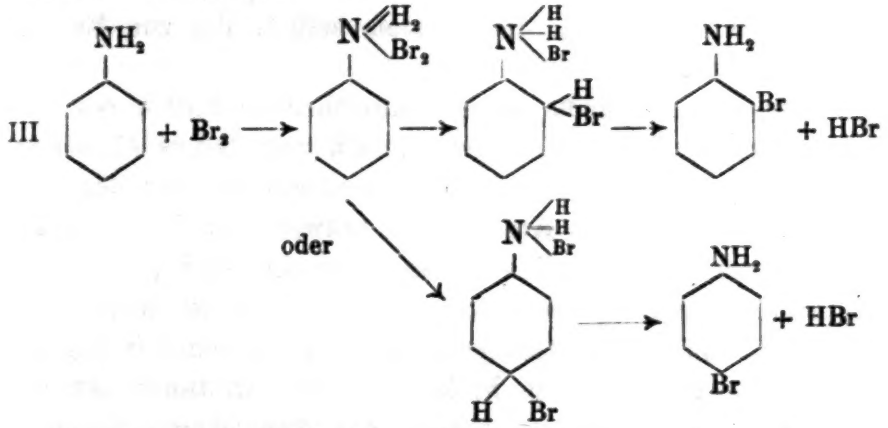
Zweitens kann die Ursache der Substitution in der Ungesättigtheit des zu substituierenden Atoms selbst liegen. Dieser Fall kann durch folgendes Beispiel dargestellt werden:



[1]) Mit Ausnahme der ebenfalls zahlreichen Fälle, wo der Substitution eine Dissoziation vorangeht, wie z. B. bei den Salzumsetzungen. In diesen Fällen hat eigentlich nicht eine Substitutions-, sondern eine Vereinigungsreaktion stattgefunden.



Endlich kann als Ursache der Substitution auch die Ungesättigtheit eines beliebigen Atoms des Moleküls dienen, wobei die Substitutionsreaktion als Endresultat der Veränderungsreihe erscheinen wird. Als Beispiel solcher Reaktionen mag folgende Gleichung dienen:



Die von mir geschriebenen schematischen Gleichungen enthalten noch viel Willkürliches und können auf verschiedene Weise modifiziert werden. Gegenwärtig haben wir fast kein Material zur Beurteilung der Reaktionsfolge bei der Substitution im Benzolkern. Viele Zwischenprodukte, die wohl meistens nur vorübergehende Existenz haben, werden kaum isoliert werden. Mit größerer Zuversichtlichkeit kann man hoffen, daß die Zusammensetzung dieser Verbindungen und der Reaktionsgang irgend einmal mit Hilfe der Reaktionenkinetik festgestellt werden können. Doch die große Regelmäßigkeit bei der Substitution im Benzolkern in Abhängigkeit von der Ungesättigtheit der schon vorhandenen Radikale spricht stark dafür, daß, wenn nicht in der ersten Phase der Reaktionen, so jedenfalls in der endlichen Verteilung von Substituenten eine entscheidende Rolle die Ungesättigtheit der Kohlenstoffatome des Benzolkerns spielt.

Die größten Zweifel bei der Erklärung der Substitutionsregel im Benzolkern durch die Ungesättigtheit der einzelnen Kohlenstoffatome hat die Regelmäßigkeit hervorgerufen, die in

allgemeiner Form von Obermiller bei seinen interessanten Untersuchungen der Substitutionserscheinungen im Benzolkern ausgesprochen wurde.[1]) Die Erklärung dieser Regelmäßigkeit spielt eine wichtige Rolle in den Ansichten dieses Verfassers in betreff der Substitutionsregel und in der letzten Zeit auch in den Ansichten von Holleman. Diese Regelmäßigkeit besteht darin, daß Reaktionen, die zur Bildung von meta-Derivaten führen, mit kleineren Geschwindigkeiten verlaufen und für ihre praktische Ausführung höhere Temperatur erfordern, als analoge Reaktionen des Benzols selbst, die zur Bildung von Monoderivaten führen.

Hier will ich nicht in eine ausführliche Kritik der Ansichten beider Forscher eingehen, will nur darauf hinweisen, daß zwischen den Substitutionsgeschwindigkeiten und dem Ungesättigtheitsgrade der Atome kein notwendiger Parallelismus bestehen muß. Wenn Reaktionsgeschwindigkeiten ausschließlich vom Ungesättigtheitsgrade der reagierenden Atome abhingen, so wären die katalytischen Erscheinungen völlig unmöglich. Sogar in dem Falle, daß Substitutionsreaktionen immer nach dem Schema gehen, das dem obigen Schema I analog ist, können die Geschwindigkeiten schon in der ersten Phase der Reaktionenreihe außer der Ungesättigtheit des Kohlenstoffatoms noch vom Wahrscheinlichkeitsgrade der mechanischen Annäherung bestimmter Atome des Benzolmoleküls an die entsprechenden Atome der zweiten reagierenden Substanz abhängen. Diese Wahrscheinlichkeit ist z. B. für meta-Atome dreimal kleiner, als bei der Substitution des ersten Atoms im Benzol. Auch sterische Ursachen, denen Obermiller so große Wichtigkeit zuschreibt, können von Einfluß sein. Die Geschwindigkeit der zweiten Phase kann vom Sättigungsgrade abhängen, der beim Übergange zum Reaktionenendprodukt erreicht wird.

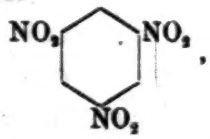
Wenn man aber die Möglichkeit des Reaktionsganges nach den Gleichungen zuläßt, die dem Schema III naheliegen, so wird eine bedeutende Beschleunigung bei Gegenwart von ungesättigten Radikalen, also gerade in Fällen, wo die Substi-

[1]) „Die orientierenden Einflüsse usw." Vgl. auch Lellman, Prinzipien der organischen Synthese. Berlin 1887. Kehrmann, Ber. 23, 132 (1890).

tution in o- und p-Stellungen stattfindet, sehr wahrscheinlich. In diesem Falle spielen ungesättigte Radikale eine Rolle, die mit der von Katalysatoren verglichen werden kann. Nun ist bei den Substituenten, die in meta-Stellungen orientieren, eine solche Rolle in vielen Fällen unmöglich, so daß man, gemäß dem oben Gesagten, hier einen langsameren Reaktionsverlauf, sogar im Vergleich mit Reaktionen des Benzols selbst, erwarten kann.

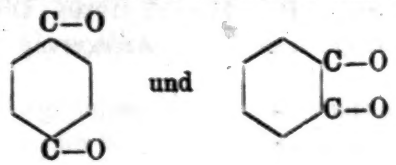
Endlich übt auf die Geschwindigkeit der Annäherung von Molekülen vielleicht auch die gesamte Ungesättigtheit der Moleküle einen Einfluß aus. In diesem Falle muß die Gegenwart von ungesättigten Gruppen die Geschwindigkeit der Annäherung von Molekeln vergrößern, ohne zur Bildung von bestimmten Verbindungen zu führen. Auch in diesem Falle hätte der Einfluß von Substituenten eine tiefe Analogie mit dem Einflusse von Katalysatoren.

Gewisse Substitutionsreaktionen im Benzolkern werden unzweifelhaft nicht durch Kohlenstoffatome, sondern durch die Ungesättigtheit von Wasserstoffatomen, oder anderen, mit Kohlenstoff verbundenen Atomen hervorgerufen, d. h. sie verlaufen nach Gleichungen, die solchen des Schemas II verwandt sind. Zu solchen Erscheinungen gehört z. B. die Oxydation vom symm. Trinitrobenzol



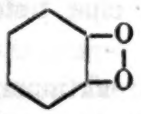
dessen Wasserstoffatome, gemäß den oben entwickelten Schlußfolgerungen, durch große Ungesättigtheit ausgezeichnet sein müssen. In der Tat wird das Trinitrobenzol leichter als andere Isomeren zum entsprechenden Phenol, d. h. zur Pikrinsäure oxydiert. Durch analoge Ursachen kann auch die Beweglichkeit des Chlors im Pikrylchlorid erklärt werden. Ohne Zweifel aber spielen hier auch elektrochemische Verhältnisse eine gewisse Rolle.

Die Struktur der Chinone muß durch die Formeln



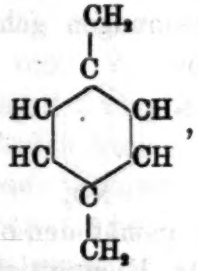
ausgedrückt werden. Infolge der verhältnismäßigen Gesättigtheit der Gruppe CO müssen im Parachinon die Gruppen CH einen Ungesättigtheitsgrad besitzen, der dem in gewöhnlichen Äthylenkohlenwasserstoffen naheliegt. Die ortho-Chinone enthalten ein einfaches System von „konjugierten Doppelbindungen".

Doch besonders ungesättigt in beiden Chinonen sind die Sauerstoffatome, infolge davon, daß die Kohlenstoffatome in den Gruppen CO durch die dreiatomigen Kohlenstoffatome der Gruppen CH stark gesättigt sind. Diese Ungesättigtheit der Sauerstoffatome wird, außer bei Reduktionsreaktionen[1]), auch durch die Neigung von ortho-Chinonen (vielleicht auch von para-Chinonen) zu tautomeren Umwandelungen angezeigt, bei denen die Bindung zwischen zwei Sauerstoffatomen



(peroxydartige Bindung) entsteht.

In derselben Lage, wie der Sauerstoff in p-Chinonen befinden sich Kohlenstoffatome im Chinodimethan,



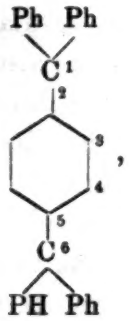
und in seinen Derivaten. Hier müssen Vereinigungsreaktionen hauptsächlich auf die Gruppen CH_2 gerichtet sein, d. h. die Anlagerung muß in Stellung 1,6 stattfinden. In den von Thiele und Balhorn[2]) entdeckten und von mir weiter untersuchten[3]) phenylierten Derivaten vom Chinodimethan,

---

[1]) Siehe auch Anlagerungsreaktionen bei v. Baeyer, Ber. 34, 2697 (1901); Kurt Meyer, Ber. 43, 157 (1910). Die Bildung von Chinhydron ist wahrscheinlich auch durch Anlagerung an Chinonsauerstoff bedingt.

[2]) Ber. 37, 1463 (1904).

[3]) Ber. 41, 2270 (1908).



ist die Ungesättigtheit der Atome 1 und 6 durch Verbindung mit drei dreiatomigen Kohlenstoffatomen etwas abgeschwächt, doch tritt nicht nur das Brom, sondern auch Halogenwasserstoff ausschließlich in die Stellungen 1,6.[1])

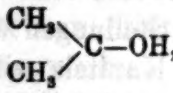
Zum Schlusse dieses Kapitels will ich nochmals betonen, daß alle obigen Schlüsse keine absolute Richtigkeit beanspruchen können; es sind nur Regeln, die die Richtung der meisten Reaktionen für verschiedene Klassen von Verbindungen mit dreiatomigem Kohlenstoff bestimmen. Doch in einzelnen Fällen können auf die Gesättigtheit und Stabilität der Substanzen, außer den aufgezählten Ursachen, noch andere Ursachen Einfluß haben, die zum Teil angedeutet wurden, zum Teil noch unbekannt sind. Bei Ableitung dieser Schlüsse wurde die vierte wichtige Ursache der Gesättigtheit, d. h. der elektrochemische Charakter der Atome (und Radikale) und überhaupt der Auswahlcharakter der Affinität nur wenig in Erwägung gezogen. Wenn auch diese Bedingung am wenigsten auf solche fast elektroneutrale Atome, wie das Kohlenstoffatom, und am stärksten auf die stark elektropositiven und -negativen Atome Einfluß ausüben muß, so spielen doch auch für die Kohlenstoffverbindungen diese Einflüsse, auf welche besonders Michael aufmerksam gemacht hat, und denen auch Hinrichsen großes Gewicht erteilt, eine bedeutsame Rolle, so daß sie in vielen Fällen die Richtungen der Anlagerungsreaktionen bestimmen können.

Anlagerungsfolge.

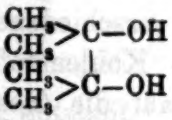
Die hier entwickelte Anschauung über die Ungesättigtheit im Gegensatz zur Hypothese von mehrfachen Bindungen fordert,

[1]) Ähnliche Anlagerungen bei heterocyklischen Verbindungen wurden von Stolle und Lauchs beobachtet. Ber. 44, 1124 (1911).

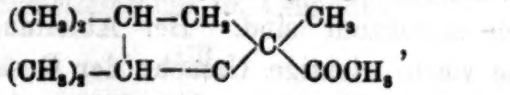
daß die (Molekel- oder Atom-) Anlagerung in erster Linie nur zu einem Atom stattfinde, daß also mit wenigen Ausnahmen die Anlagerung an das zweite Atom eine sekundäre Erscheinung sein müsse. Ein solcher Reaktionsgang ist besonders aus den Anlagerungserscheinungen ersichtlich, die von einer Verdichtung des Kohlenstoffskeletts begleitet werden. Ein typisches Beispiel solcher Reaktionen stellt die Bildung der Pinakone bei der Reduktion von Ketonen vor. Hier findet die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe statt, und als erstes Produkt erscheint aller Wahrscheinlichkeit nach die Verbindung mit einem dreiwertigen Kohlenstoffatom



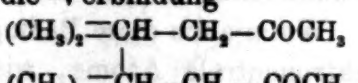
welches hier stark ungesättigt ist und die Polymerisation zum Pinakonmolekül verursacht



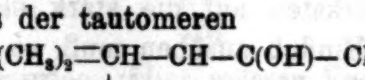
Nur auf analoge Weise kann man auch die Bildung des verdichteten Produktes[1]) Desoxymesityloxyd,



bei der Reduktion von Mesityloxyd erklären. Dabei soll als Zwischenprodukt die Verbindung



entstehen, die aus der tautomeren



hervorging, und diese letztere Verbindung konnte nur aus dem ersten Anlagerungsprodukte des Wasserstoffs an den Sauerstoff $(CH_3)_2{=}CH{-}CH{-}C(OH)CH_3$ gebildet werden. Dieser Fall unterscheidet sich von der Bildung einfacher Pinakone nur dadurch, daß hier nach dem Anlagern des Wasserstoffs als ungesättigtes Atom sich nicht das hydroxylhaltige, sondern das zum letzteren β-ständige Kohlenstoffatom erwiesen hat.

---

[1]) Harries, Eschenbach, Ber. 29, 300 (1896); Harries, Hübner, Ann. Chem. 226, 295 (1897); Harries, A., 330, 212 (1904).

Äußerst interessante Resultate der Arbeit von Wieland[1]) über Bromanlagerung an Diphenyl-, Triphenylamin und ihre Derivate legen die Vermutung nahe, daß hier Bromanlagerungsprodukte unter Beteiligung einzelner Atome des Benzolkerns gefaßt werden können.

Eigenschaften der Ketten >C—A—C<.

Wenn A ein Radikal ist, das vieratomige Kohlenstoffatome enthält, so haben wir im einfachsten Falle die Verbindung $CH_2—CH—\overset{*}{C}H_2—CH—CH_2$ oder das Divinylmethan. In der mittleren Gruppe $\overset{*}{C}H_2$, welche mit zwei dreiatomigen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, haben wir das Kohlenstoffatom, das „übersättigt" genannt werden kann. Richtiger muß man sagen, daß seine Wasserstoffatome hier ungesättigt, d. h. zu Anlagerungsreaktionen und deswegen auch überhaupt zu chemischen Umwandlungen stark befähigt sein müssen.

Das Divinylmethan ist noch nicht bekannt, doch müßte es eigentlich aus dem Piperidin durch die Hofmannsche erschöpfende Methylierung erhalten werden. Aber bekanntlich wird es bei dieser Reaktion zum Methylbutadien

$$CH_3—CH—CH—CH—CH_2$$

isomerisiert.[2]) Diese für die Hofmannsche Reaktion so überraschende Isomerisation findet eine vortreffliche Erklärung in der Übersättigung der mittleren Gruppe CH_2 einerseits und in der Ungesättigtheit der beiden äußeren andererseits.

Viel stabiler wegen der Unmöglichkeit von Isomerisierung ist das Cyklopentadien

$$\begin{matrix} CH—CH \\ | \quad\quad \\ CH—CH \end{matrix}\!\!>\!CH_2 .$$

Hier kommt die Ungesättigtheit der Wasserstoffatome in der Gruppe CH_2 bei Kondensationsreaktionen zum Vorschein, bei denen das Kohlenstoffatom dieser Gruppe dreiatomig wird, z. B.

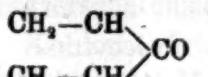
$$\begin{matrix} CH—CH \\ | \quad\quad \\ CH—CH \end{matrix}\!\!>\!CH_2 + CHO.C_6H_5 = \begin{matrix} CH—CH \\ | \quad\quad \\ CH—CH \end{matrix}\!\!>\!C.CH.C_6H_5 + H_2O .$$

---

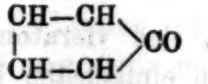
[1]) Wieland, Wecker, Ber. 43, 699 (1910).

[2]) Thiele, Ann. Chem. 319, 226 (1907); Demjanoff Dojarenko, Ber. 40, 259 (1907).

Ist A = CO, so wird der Sauerstoff ungesättigt. Als Beispiel kann das p-Benzochinon dienen, dessen Eigenschaften schon oben erwogen wurden. Eine gewisse Analogie der Eigenschaften mit dem p-Chinon müssen die Ketone

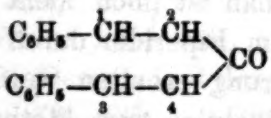

(Divinylketon)

und

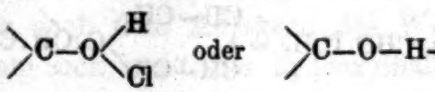

(Cyklopentadienon)

aufweisen, die aber bis jetzt unbekannt sind. Einen komplizierteren Fall stellt das Phoron dar, dessen Ähnlichkeit mit den Chinonen in der Farbe der Krystalle zum Vorschein kommt; doch Anlagerungsreaktionen des Phorons verlaufen äußerst kompliziert, so daß die ersten Stufen dieser Reaktionen noch nicht festgestellt wurden.

In noch höherem Grade müssen hinsichtlich der Ungesättigtheit ihres Sauerstoffs das Dibenzalaceton



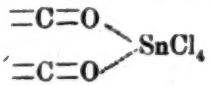
und seine Derivate, wie z. B. das Dianisalaceton, Analogie mit Chinonen haben, da in ihnen die Ungesättigtheit der Kohlenstoffatome 1 und 3 durch die Gruppen C_6H_5 (und noch mehr durch $CH_3OC_6H_4$) abgeschwächt und infolgedessen die Ungesättigtheit der Atome 2 und 4 verstärkt ist. Diese Ähnlichkeit des Dibenzalacetons und seiner Derivate mit dem p-Chinon kommt auch hier in der Farbe dieser Verbindungen zum Vorschein. Anlagerungsreaktionen des Sauerstoffatoms sind nur wenig untersucht. Es ist nur bekannt, daß dieses Keton eine Reihe von gefärbten Verbindungen mit Metallsalzen und Säuren gibt. Es kann sein, daß diese labilen gefärbten Verbindungen, die besonders von Vorländer[1]) untersucht wurden, die Oxoniumsalzstruktur haben:



Es ist interessant, daß Pfeiffer[2]) auf Grund von rein

[1]) Ber. 36, 3536 (1903).
[2]) Ann. Chem. 376, 285 (1910); 383, 92 (1911).

experimentellen Ergebnissen ebenfalls zum Schlusse kommt, daß in Verbindungen der carbonylhaltigen Substanzen mit Metallhalogeniden die Bindung zwischen den Bestandteilen gerade mittels des Carbonylsauerstoffatoms und des Metallatoms angenommen wird, so daß er die Struktur dieser Anlagerungsprodukte mittels der Formel $>C=O \ldots SnCl_4$ oder



ausdrückt. Vom hier entwickelten Standpunkte muß ihre Struktur durch $>C-O-SnCl_4$ ausgedrückt werden. Obwohl Pfeiffer die Sprache der üblichen Valenzlehre und der Wernerschen Koordinatentheorie benutzt, so enthält doch seine Arbeit Tatsachen, die mit der letzteren Theorie nicht in Einklang gebracht werden können, wie z. B. die Zusammensetzung mancher Anlagerungsprodukte. Alle Erörterungen dieses Verfassers, seine Theorie der Halochromie eingeschlossen, stellen eine natürliche Folge der hier entwickelten Anschauungen vor, wenn man nur die unbegreifliche Annäherung des Kohlenstoffs zum Zustand der Dreiatomigkeit durch den Begriff der Vergrößerung des Ungesättigtheitsgrades ersetzt.[1])

Es ist sehr bemerkenswert, daß aromatische Ketone, die noch kompliziertere Fälle derselben Verbindungsklasse vorstellen, gefärbte Anlagerungsprodukte mit Natrium geben, welche Schlenk und Weickel[2]) als Verbindungen des Na-

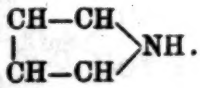
---

[1]) Ganz unabhängig kam zum ähnlichen Schlusse auch Staudinger (Ann. Chem. 384, 45 [1911]). In seiner interessanten Abhandlung gibt er eine Reihe der Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe in verschiedenen Klassen der organischen Verbindungen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stehen in vorzüglichem Einklange mit den hier entwickelten Schlußfolgerungen, auch solche Resultate eingeschlossen, welche dem Verfasser selbst als der Verallgemeinerung unfähig und als sonderbar erscheinen (a. a. O. S. 78 u. 79). Diese Resultate scheinen nur dadurch sonderbar, daß der Verfasser den üblichen Anschauungen gemäß über die Ungesättigtheit der Äthylenbindung oder der Carbonylgruppe im ganzen spricht und die Ungesättigtheit der einzelnen Atome der Äthylenbindung und der Carbonylgruppe nicht unterscheidet. Um den zu großen Umfang für diese Abhandlung zu vermeiden, will ich hier von einer ausführlichen Beurteilung dieser Resultate absehen.

[2]) Ber. 44, 1182 (1911).

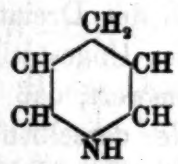
triums mit Carbonylsauerstoff auffassen, was gemäß dem oben Gesagten sehr wahrscheinlich ist und dem Anscheine nach auch durch die Ergebnisse einer neuen Untersuchung von Wieland[1]) bestätigt wird.

Bei A = NH erscheint als die einfachste von den bekannten Verbindungen das Pyrrol

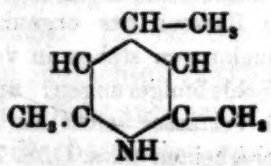


Da das dreiwertige Stickstoffatom im Amoniak und in den Aminen der Grenzreihe sehr ungesättigt ist, so führt hier der Einfluß von zwei dreiatomigen Kohlenstoffatomen auf die Gruppe NH vor allem dahin, daß diese Atome stärker als die dreiatomigen das Stickstoffatom sättigen. Und in der Tat ist es hier fast unfähig zu Vereinigungsreaktionen. Eine sehr kleine Ungesättigtheit des Wasserstoffatoms in NH äußert sich in der Substitutionsfähigkeit dieses Atoms, z. B. durch Metalle, d. h. in dem schwach sauren Charakter des Pyrrols.[2])

Auch im Dihydropyridin von der Struktur



büßt der Stickstoff, wie es scheint, fast völlig seine Fähigkeit ein, sich mit Säuren zu verbinden, wie es z. B. für den Dihydrocollidindicarbonsäureester bekannt ist. Das bekannte Dihydrocollidin[3]), das sich mit Säuren leicht verbindet und von salpetriger Säure nicht oxydiert wird, dem die Struktur



zugeschrieben wird, stellt wahrscheinlich nur ein Isomeres dieser Verbindung vor. Das Wasserstoffatom in der Gruppe NH

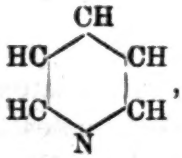
---

[1]) Ber. 44, 2550 (1911).

[2]) Äußerst interessant wären Darstellungsversuche des Divinylamins und die Untersuchung seiner Umwandlungen.

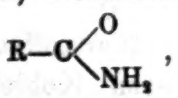
[3]) Hantzsch, Ann. Chem. 215, 44 (1882); Cohnheim, Ber. 31, 1034 (1898).

des Dihydropyridins, wie auch die Wasserstoffatome der Gruppe CH_2 sind ungesättigt (der Stickstoff bzw. Kohlenstoff „übersättigt"), was bei dem leichten Übergange von Dihydropyridinen solcher Struktur in Pyridine zum Vorschein kommt, gemäß den Untersuchungen von Hantzsch und Knoevenagel.[1]) Doch der zweiatomige (zweibindige) Stickstoff des Pyridins,



ist schon ziemlich ungesättigt gegen Säuren, Halogene, aliphatische Halogenradikale usw., wenn auch die Verbindungsfähigkeit mit Säuren in ihm, im Vergleich mit aliphatischen tertiären Aminen, schon abgeschwächt ist.

Es scheint, daß der Einfluß von dreiatomigen Kohlenstoffatomen auf die Sättigung des Stickstoffatoms den auf das vierwertige Kohlenstoffatom bedeutend übetrifft. Schon im Anilin, und noch mehr im Diphenylamin, ist die Anlagerungsfähigkeit der Gruppen NH_2 und NH stark abgeschwächt. Außerdem kann man bemerken, daß, während die Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak durch Alkyle die Sättigung die Stickstoffs erniedrigt, die Substitution sogar durch solche Radikale des dreiatomigen (dreibindigen) Kohlenstoffs, wie Säureradikale,



wo das dreiatomige Kohlenstoffatom stark gesättigt ist, die Anlagerungsfähigkeit des Stickstoffs in der Gruppe NH_2 stark erniedrigt.[2])

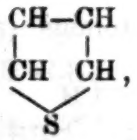
Ich will hier nicht an kompliziertere Fälle erinnern und nur darauf hinweisen, daß auch in vielen anderen Fällen die Stellung der Gruppe NH zwischen zwei Atomen, die eine kleinere Valenz als die bekannte maximale haben, die Verbindungsfähigkeit des Stickstoffs abschwächt und zuweilen sogar saure Eigenschaften dem Wasserstoffatom hervortreten, wie z. B.

[1]) Ber. 36, 2848 (1903).

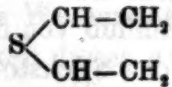
[2]) Was vielleicht mit der Erhöhung der Elektronegativität des dreiatomigen Kohlenstoffs und mit dem elektropositiven Charakter der Gruppe NH_2 im Zusammenhang steht.

in der Harnsäure[1]) u. a. Die Frage nach der Ursache der sauren Eigenschaften solcher Verbindungen wird bekanntlich durch die hier beobachteten Tautomerieerscheinungen stark verwickelt.

Im Thiophen,

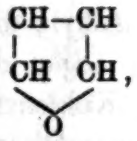


ist das Schwefelatom mit zwei dreiatomigen Kohlenstoffatomen verbunden, was die Fähigkeit dieses Atoms zu Anlagerungsreaktionen fast völlig aufhebt. Die überraschenden Eigenschaften des Thiophens finden dadurch leicht ihre Erklärung und reihen sich ganz vortrefflich analogen Tatsachen an. Wie es scheint, besitzt auch im Vinylsulfid,

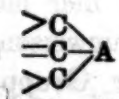


der Schwefel ähnlichen Charakter, da bei der Oxydation dieser Verbindung nicht der Schwefel, sondern Kohlenwasserstoffradikale oxydiert werden.[2])

Im Furan,



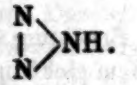
ist die Ungesättigtheit des Sauerstoffatoms ungenügend, um die Affinität der beiden äußeren Kohlenstoffatome zu sättigen. Demgemäß erscheint das Furan als eine bei weitem nicht so stabile Substanz, besitzt also keinen so „aromatischen" Charakter wie das Thiophen oder gar das Pyrrol.

Eigenschaften der Ketten  .

In noch höherem Grade müssen auf die Sättigung der Gruppe A bei sonst gleichen Bedingungen drei dreiatomige

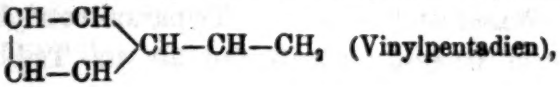
---

[1]) Vgl. auch die Eigenschaften der Stickstoffwasserstoffsäure



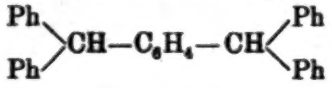
[2]) Semmler, Ann. Chem. 241, 90 (1887).

Kohlenstoffatome Einfluß haben. Die einfachsten Verbindungen dieser Art, $(CH_2—CH)_3{\equiv}CH$ (Trivinylmethan) und

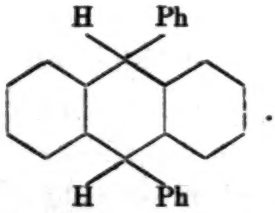


sind unbekannt, und man kann mit Bestimmtheit behaupten, daß die Darstellung dieser Verbindungen mit größten Schwierigkeiten wegen des bedeutenden Unterschiedes im Sättigungsgrade zwischen äußeren und mittlerem Kohlenstoffatomen verbunden sein wird.

Als stabile Vertreter der Verbindungen von diesem Typus erscheinen das Triphenylmethan und seine Homologen, deren Beständigkeit durch eine verhältnismäßig große Sättigung der mit dem Methankohlenstoffatom verbundenen dreiwertigen Kohlenstoffatome bedingt wird. Jedoch erscheint auch hier der Methankohlenstoff als etwas „übersättigt", d. h. sein Wasserstoff ungesättigt, was durch zahlreiche Anlagerungsreaktionen, die dieser Verbindungsklasse eigen sind, und auf welche besonders Werner in seiner oben zitierten Abhandlung „Über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen" die Aufmerksamkeit gelenkt hat, und durch die leichte Fähigkeit des Methankohlenstoffatoms zu Umsetzungsreaktionen bestätigt wird. In noch höherem Grade „übersättigt" erscheinen die Methankohlenstoffatome im Tetraphenylparaxylol



und seinen Derivaten und besonders in phenylierten Hydroanthracenen,



In verschiedenen Derivaten des Triphenylmethans kann der Methanwasserstoff, in Abhängigkeit von der Struktur, mehr oder weniger ungesättigt sein als im Triphenylmethan selbst. Besonders stark wird die Ungesättigtheit des Wasserstoffs durch die Gegenwart von ungesättigten Atomen in p-Stelluug erhöht, wie aus obigen Erörterungen betreffs der Substitution

im Benzol hervorgeht. Dadurch wird die leichte Oxydierbarkeit von sogenannten Leukoverbindungen erklärt. Dagegen besitzt das Wasserstoffatom im Triparanitrotriphenylmethan einen kleineren Ungesättigtheitsgrad als im Triphenylmethan selbst.

Im Triphenylcarbinol muß das Carbinolsauerstoffatom ungesättigt sein, was durch die Reaktivität des Carbinols bestätigt wird. Das Carbinol gibt eine Reihe von Anlagerungsprodukten. Gemäß dem oben Gesagten muß die Anlagerung namentlich an Sauerstoff und nicht an Wasserstoff erfolgen.

Halogenatom äußerst leicht um und geben eine große Reihe von Anlagerungsprodukten, z. B. mit den Metallhalogeniden.[1] Die Konstitution solcher Verbindungen kann man aller Wahrscheinlichkeit nach so erklären, daß das Metall mit dem Metallhalogen verbunden ist, z. B. $(C_6H_5)_3C-Cl-AlCl_3$, oder $(C_6H_5)_3{\equiv}C-Cl-SnCl_4$.[2]

Die leichte Bildung von chinoiden Verbindungen aus den para-(und ortho)-Hydroxyl- und Amidoderivaten des Triphenylcarbinols kann auch leicht durch die Ungesättigtheit des Hydroxyls beim Methankohlenstoffatom erklärt werden.

Bei A = N erhalten wir Verbindungen des dreiatomigen Stickstoffs, welcher schon fast völlig seine Anlagerungsfähigkeit eingebüßt hat, z. B. in solchen Verbindungen wie das Triphenylamin, $(C_6H_5)_3{\equiv}N$, Triacetamid,

---

[1]) Vgl. z. B. Norris, Sanders, Amer. chem. J. 25, 541 (1901); Kehrmann, Ber. 34, 3818 (1901); Gomberg, Amer. chem. J. 23, 496 (1901) u. a.

[2]) Vgl. die oben zitierten Abhandlungen von Pfeiffer, Ann. Chem. 376, 285 (1910); 383, 92 (1911).

im Benzol hervorgeht. Dadurch wird die leichte Oxydierbarkeit von sogenannten Leukoverbindungen erklärt. Dagegen besitzt das Wasserstoffatom im Triparanitrotriphenylmethan einen kleineren Ungesättigtheitsgrad als im Triphenylmethan selbst.

Im Triphenylcarbinol muß das Carbinolsauerstoffatom ungesättigt sein, was durch die Reaktivität der Carbinols bestätigt wird. Das Carbinol gibt eine Reihe von Anlagerungsprodukten. Gemäß dem oben Gesagten muß die Anlagerung namentlich an Sauerstoff und nicht an Wasserstoff erfolgen. Die Reaktionsfähigkeit des Carbinols äußert sich in solchen Umtauschreaktionen, bei denen die Beteiligung des Sauerstoffatoms, nicht des Wasserstoffs allein, angenommen werden kann. Im Gegenteil ist das Wasserstoffatom selbst wenig reaktionsfähig; während die Halogenhydrine dieses Carbinols stark an Säurehaloidanhydride erinnern, besitzt das Carbinol keinen sauren Charakter.

In den Triphenylhalogenmethanen ist das Halogenatom ungesättigt. Bekanntlich tauschen diese Verbindungen das Halogenatom äußerst leicht um und geben eine große Reihe von Anlagerungsprodukten, z. B. mit den Metallhalogeniden.[1]) Die Konstitution solcher Verbindungen kann man aller Wahrscheinlichkeit nach so erklären, daß das Metall mit dem Metallhalogen verbunden ist, z. B. $(C_6H_5)_3C-Cl-AlCl_3$, oder $(C_6H_5)_3\equiv C-Cl-SnCl_4$.[2])

Die leichte Bildung von chinoiden Verbindungen aus den para-(und ortho)-Hydroxyl- und Amidoderivaten des Triphenylcarbinols kann auch leicht durch die Ungesättigtheit des Hydroxyls beim Methankohlenstoffatom erklärt werden.

Bei A = N erhalten wir Verbindungen des dreiatomigen Stickstoffs, welcher schon fast völlig seine Anlagerungsfähigkeit eingebüßt hat, z. B. in solchen Verbindungen wie das Triphenylamin, $(C_6H_5)_3\equiv N$, Triacetamid,

---

[1]) Vgl. z. B. Narris, Sanders, Amer. chem. J. 25, 541 (1901); Kehrmann, Ber. 34, 3818 (1901); Gomberg, Amer. chem. J. 23, 496 (1901) u. a.

[2]) Vgl. die oben zitierten Abhandlungen von Pfeiffer, Ann. Chem. 376, 285 (1910); 383, 92 (1911).

$$\left(CH_3-C\overset{O}{\diagup}\right)_3\equiv N,$$

und andere.

Über den dreiwertigen Kohlenstoff.

Schon sehr alt ist der Gedanke, daß bei der sogenannten „Verbindung der Reste“ eine wenn auch vorübergehende Existenz von „freien Radikalen“ eintrete, d. h. von Substanzen, deren Kohlenstoffatome eine Valenz haben, die hier kleiner ist, als angenommen werden könnte. Gemäß dem, was oben über die Anlagerung an die, ungesättigte Kohlenstoffatome enthaltenden Moleküle gesagt wurde, muß die vorübergehende Existenz von „freien Radikalen“ als bewiesen gelten.

Die hier erörterten Schlußfolgerungen erlauben mit einem gewissen Wahrscheinlichkeitsgrade die folgende Frage zu beantworten: **In welchen Fällen kann man mit Wahrscheinlichkeit unter gewöhnlichen Bedingungen die Existenz von Substanzen erwarten, die ein dreiwertiges Kohlenstoffatom enthalten, d. h. wie kann man die Verbindung mit der ungeraden Zahl von ungeradewertigen Atomen darstellen?**

In allgemeiner Form kann die Antwort formuliert werden: **Das unpaare dreiwertige Kohlenstoffatom muß mit mehreren ungesättigten Atomen vereinigt werden, wobei unter sonst gleichen Bedingungen am wahrscheinlichsten die Existenzfähigkeit in solchen Fällen eintritt, wenn die mit dem dreiwertigen Kohlenstoffatom verbundenen Radikale ein größeres Molekulargewicht haben.**

Die letzten Worte bedürfen noch einer gewissen Erklärung. Der Einfluß des hohen Molekulargewichtes von Radikalen auf den Sättigungsgrad der mit ihnen verbundenen Atome äußert sich qualitativ nicht immer so deutlich, wie der Einfluß von hohen Atomgewichten in einfachsten Fällen. Die interessanten thermochemischen Untersuchungen von Swientowslawsky[1]) beweisen aber, daß, wie er sich ausdrückt, „die ungesättigten Bindungen als Funktion der Masse oder des Molekulargewichtes der Verbindungen erscheinen.“ Eine Ver-

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 65, 541 (1908).

größerung des Moleküls erhöht immer den Bildungswärmeeffekt der ungesättigten Bindung oder trägt zu ihrer Sättigung bei. „... Die Isomeren oder überhaupt alle Verbindungen, bei denen in der Nähe der ungesättigten Bindung einige „schwere" Atome oder Radikale angehäuft sind, tragen in bedeutender Weise zur Vermehrung der Bildungswärme des Atomgewichtes bei."

Dementsprechend ist es unzweifelhaft, daß das hohe Molekulargewicht von Radikalen einen größeren Sättigungsgrad der mit ihnen verbundenen Atome hervorruft.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß im einfachsten Falle man die Existenz vom Trivinylmethyl $(CH_2—CH)_3{\equiv}C$ erwarten könnte; aber bei der Darstellung dieser Verbindung sind große Schwierigkeiten infolge der Ungesättigtheit der drei äußeren Kohlenstoffatome zu erwarten; denn dieser Kohlenwasserstoff wird geneigt sein, sich namentlich unter Beteiligung dieser Atome zu polymerisieren. In geringerem Grade gilt dies für das Tristyrylmethyl, $(C_6H_5—CH—CH)_3{\equiv}C$, bei dem die Ungesättigtheit von Vinylkohlenstoffatomen durch die Substitution des Wasserstoffs mit den dreiwertigen Kohlenstoffatomen des Phenyls abgeschwächt ist.

Die größte Beständigkeit von substituierenden Gruppen kann man bei Triphenylmethyl erwarten, obwohl andererseits das Methylkohlenstoffatom dieser Verbindung ungesättigter sein muß als bei den zwei erstgenannten Verbindungen.

Etwas kleinere Ungesättigtheit des Methylatoms kann man bei Tribiphenylmethyl und wahrscheinlich auch bei Tri-α-naphthylmethyl und in kleinerem Maße als bei letzterem noch bei Tri-β-naphthylmethyl erwarten. In den drei letzten Fällen müssen auch die hohen Molekulargewichte der mit dem dreiwertigen Kohlenstoff verbundenen Radikale seine Stabilität begünstigen.

Eine verhältnismäßig große Beständigkeit des dreiwertigen Kohlenstoffatoms kann man von den Gruppierungen

$$>C—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}—C<, \quad >C—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}—C< \quad \text{und besonders} \quad >C—\underset{\displaystyle SH}{\underset{|}{C}}—C<$$

erwarten. Im ersten Falle kommen wir zu hydroxylhaltigen Verbindungen, als deren Alkoholate, gemäß der oben an-

geführten Erklärung von Schlenk und Weickel[1]) Natriumverbindungen der aromatischen und mancher ungesättigten Ketone, und als deren Äther die Verbindungen von Wieland[2]) erscheinen.

Ich beschränke mich auf die oben angedeuteten Möglichkeiten der Darstellung von Verbindungen des dreiwertigen Kohlenstoffatoms. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die oben entwickelten Schlußfolgerungen erkennen lassen, in welchen Fällen einzelne unpaare Kohlenstoffatome verhältnismäßig gesättigt und infolge dessen auch vielleicht stabil sein können.

Wenn ich auch keinen Zweifel habe, daß im allgemeinen solche Schlüsse bei der Untersuchung von Verbindungen des dreiwertigen Kohlenstoffs von großem Nutzen sein können, so glaube ich doch, daß in einzelnen Fällen solche Voraussagungen sich nicht immer rechtfertigen werden. Denn die Gesättigtheit eines Atoms kann mit den Bedingungen im Zusammenhange stehen, welche die Unbeständigkeit anderer Atome und deshalb z. B. die Neigung zu Polymerisierungen usw. hervorbringen; in komplizierteren Fällen den richtigen Schluß auf die Beständigkeit der Moleküle zu ziehen, bleibt eine sehr schwierige Sache. Besonders erschwert solche Schlüsse der Umstand, daß wir, wie oben gesagt, nichts über „passive Widerstände" wissen, infolge deren nicht immer ungesättigte Atome in die Reaktionen eintreten können.[3]) Trotzdem die Zahl der mehr oder weniger gut untersuchten organischen Verbindungen so ungeheuer groß ist, kann man die Zahl der Tatsachen, welche die Beurteilung des Sättigungsgrades einzelner Atome im Zusammenhange mit der Stabilität von Molekülen, wenn auch nur qualitativ ermöglichen, noch als sehr mangelhaft bezeichnen.

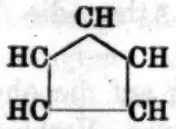
Von neuen Untersuchungen wird man die Beantwortung der Frage erhalten können, warum bis jetzt keine geschlossenen Ketten von dreiatomigen Kohlenstoffatomen, mit Ausnahme

---

[1]) Ber. 44, 1182 (1911). [2]) Ber. 44, 2556 (1911).

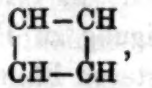
[3]) Doch das Zusammenfallen der Schlüsse über die Existenzmöglichkeit vom dreiwertigen Kohlenstoff mit den neuerdings entdeckten Tatsachen scheint mir ein Wendepunkt zur Anerkennung des dreiatomigen Kohlenstoffs zu sein.

vom Benzolkern, erhalten wurden. An und für sich ist es unklar, warum z. B. der entsprechende fünfgliedrige Cyklus,

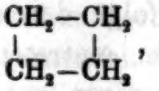


d. h. der Kohlenwasserstoff C_5H_5 bis jetzt noch nicht erhalten wurde. Wenn man auch noch hoffen kann, daß diese Substanz darstellbar sein wird, kann man doch kaum erwarten, daß sie auch nur annähernd so beständig wie das Benzol sein wird.

Hier liegt wohl eine Erscheinung von der Art vor, wie wir sie beim Trimethylen für das vierwertige Kohlenstoffatom kennen, wo bekanntlich Kohlenstoffatome durch ihre große Ungesättigtheit ausgezeichnet sind, die bei Vereinigungsreaktionen zum Vorschein kommt und zu Spaltungen von Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen führt. Die Unbeständigkeit des Cyklobutadiens,



bei Versuchen von Willstätter und Bruce[1]) gehört zu den analogen Tatsachen und kann völlig in Parallele mit der verhältnismäßigen Unbeständigkeit vom Cyklobutan selbst,



gestellt werden.

Die Lösung der Frage über die Ursachen solcher Unbeständigkeit ist der Zukunft vorbehalten.

Zum Schlusse dieses Teiles meiner Abhandlung möchte ich noch auf das große Verdienst Gombergs hinweisen, der so kühn und entschieden die Frage nach der Dreiwertigkeit des Kohlenstoffs schon damals hervorhob, als vielen Chemikern, auch dem Verfasser dieser Abhandlung, der Gedanke an die Möglichkeit der Existenz von Verbindungen des dreiwertigen Kohlenstoffs unzulässig schien.

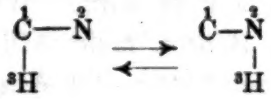
---

[1]) Ber. 40, 3979 (1907). Siehe auch die neuen höchst wichtigen Untersuchungen von Willstätter und Waser, Über Cyklooctatetraen. Ber. 44, 3423 (1911).

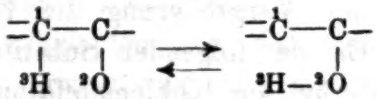
Tautomerieerscheinungen.

Die hier entwickelten Ansichten über die Valenz vereinfachen in hohem Grade unsere Vorstellungen von der Tautomerie. Dabei fallen alle Hypothesen betreffs der Schwingungen und der Umlagerung von Doppelbindungen weg, wie die Oscillationshypothese im Benzolkern von Kekulé, motochemische Theorien von Knoevenagel, Hypothese der fließenden Doppelbindungen von Knorr, stereochemische Hypothese von Erlenmeyer jun. u. a. Auch die Notwendigkeit, die Nichtexistenz solcher Isomeren zu erklären, deren Unterschied nur in der Lage von Doppelbindungen besteht, wie z. B. von ortho- und meta-Benzolderivaten, und solcher Verbindungen, deren Isomerie nur durch die Umwandelung der Bindungen einer Art in die anderer Art bedingt ist, z. B. R—N=C und R—N≡C, fällt weg.

Gemäß den hier erörterten Vorstellungen kann die Tautomerie als die intramolekulare Konkurrenz zwischen zwei Atomen um den Besitz eines dritten Atoms (meistens Wasserstoffatom) betrachtet werden, z. B.

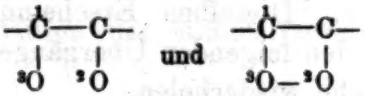


in der Blausäure, oder



bei Ketoenolen.

In einigen Fällen kann diese Konkurrenz nicht Sprengung der früheren Bindung erreichen, sondern führt nur zur Bildung der Bindung zwischen Atomen 2 und 3, wie bei der ortho-Chinontautomerie,



Im Vergleich mit der Hypothese von freien Valenzen fällt die Notwendigkeit der Erklärung formal unbegreiflicher Tatsachen weg, namentlich die des spontanen Übergangs von „gesättigten“ Verbindungen, z. B. Ketonen, in ungesättigte, wie Enole.

Die Veränderungen der Reaktivität im Zusammenhange mit Veränderungen der Struktur von „gesättigten" Verbindungen.

Die oben entwickelten Anschauungen über den gegenseitigen Einfluß der Radikale und Atome in Hinsicht ihrer Sättigung führen zu einem interessanten Schlusse, zu dessen Prüfung wir leider nicht in genügendem Maße über genaues und systematisches Tatsachenmaterial verfügen. Doch sind schon jetzt einige Tatsachen bekannt, die noch keine Erklärung gefunden haben und welche mit dem erwähnten Schlusse in Übereinstimmung stehen.

Nehmen wir das erste Glied irgend einer homologen Reihe, z. B. das Methylbromid CH_3Br, und gehen wir zu den höheren Homologen der normalen Reihe über, so wird die Sättigung des ersten Kohlenstoffatoms beim Übergang zum nächsten Homologen, d. h. bei der Substitution des Wasserstoffatoms durch das Methyl in irgend einer Richtung verändert, so daß der Sättigungsgrad der mit dem letzteren verbundenen Wasserstoff- und Bromatome in der entgegengesetzten Richtung verändert wird. Wenn man zuläßt, daß das Methyl, wie beim Benzol, mehr Affinität des Kohlenstoffatoms, als der Wasserstoffatome in Anspruch nimmt, so muß man eine Abschwächung der Anziehung des Broms zum Kohlenstoff und eine Vergrößerung der Ungesättigtheit des Broms erwarten. Bei der folgenden Substitution des Wasserstoffs durch das Methyl am Kohlenstoffatom 2,

$$CH_3(\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_2-Br),$$

muß die Ungesättigtheit vom Kohlenstoffatom 2 größer, und die vom Atom 1 kleiner werden; dementsprechend muß das Bromatom im Propylbromid weniger ungesättigt, als im Äthylbromid werden. Dieselben Erscheinungen müssen sich periodisch auch bei den folgenden Übergängen zu den normalen Homologen der Reihe wiederholen.

Die Substitutionsreaktionen können, wie oben gesagt, in erster Linie von der Ungesättigtheit des zu substituierenden Atoms oder des Atoms, welches in direkter Bindung mit dem letzteren steht, abhängen. Deswegen kann man erwarten, daß gewisse Substitutionsreaktionen des Broms mit größerer

Leichtigkeit für die ungeraden Glieder der Reihe, als für die geraden, andere umgekehrt — für die geraden leichter als für die ungeraden verlaufen müssen.

A priori ist schwer zu entscheiden, ob die angedeutete Periodizität irgend wo in reiner Form zum Vorschein kommen, oder ob sie infolge anderer Einflüsse undeutlich sein wird. Von solchen Einflüssen am gleichmäßigsten wirkt die Vergrößerung des Molekulargewichtes von Radikalen, welche die Vergrößerung des Sättigungsgrades aller im Moleküle befindlichen Atome zur Folge hat. Diese Ursache muß also eine beständige Vergrößerung der Sättigung (im obigen Beispiele des Broms) mit der Erhöhung des Molekulargewichtes zur Folge haben, und für höhere Homologe kann die Periodizität kaum klar hervortreten. Aber für die niederen Homologen, sogar im Falle, daß der Einfluß des Molekulargewichtes überwiegt, kann die Periodizität in einem kleineren Zuwachs des Sättigungsgrades beim Übergange von ungeraden zu geraden Gliedern zum Vorschein kommen. Schwerer ist es, den Einfluß von sterischen Ursachen abzuschätzen, da wir über kein Material zur Beurteilung der Raumlage von Kohlenstoffatomen in langen Ketten verfügen.

Die schon vorhandenen Geschwindigkeitsmessungen der verschiedenen Reaktionen für die Reihen von normalen Homologen, z. B. Esterifikationsgeschwindigkeiten für Alkohole, Umsetzungsgeschwindigkeiten für Halogenderivate usw. sind meistens nicht so genau, um die Periodizität deutlich zu machen.[1]) Nur die Leitfähigkeitsmessungen von homologen Säuren und Basen, und namentlich von den ersten Gliedern der Reihen, geben einige Tatsachen, die dem Anscheine nach die oben erörterten Schlüsse bestätigen.

So haben wir für die Reihe der Fettsäuren folgende Werte von Konstanten der elektrolytischen Dissoziation bei 25°.[2])

---

[1]) Außerdem verlaufen Substitutionsreaktionen zu kompliziert, um aus ihren Geschwindigkeiten ohne weiteres direkte Schlüsse auf die Reaktivität von Radikalen zu ziehen.

[2]) Zitiert nach V. Meyer, P. Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem., 2. Ausg., I. Bd., I. Teil, S. 504.

	K
Essigsäure	0,00180
Propionsäure	0,00134
norm. Buttersäure	0,00152
norm. Valeriansäure	0,00150.

Für Malonsäurehomologen ergeben Waldens[1]) Untersuchungen:

Malonsäure	0,163
Methylmalonsäure . .	0,086
Äthylmalonsäure . . .	0,127
Propylmalonsäure . .	0,112.

Für primäre Amine nach Bredig[2]):

Methylamin	0,050
Äthylamin	0,056
Propylamin	0,047.

Physikalische Eigenschaften der Substanzen, und besonders optische und elektrische können auch vom Ungesättigtheitsgrade der einzelnen Atome abhängen, weshalb man auch in ihnen das Hervortreten der angegebenen Gesetzmäßigkeit erwarten kann; doch beabsichtige ich nicht, dieser Frage hier näher zu treten.

Die oben angeführten Erörterungen müssen auch auf monosubstituierte Derivate der Substanzen mit offenen Ketten auszudehnen sein, wenn der Substituent aufeinanderfolgend die Stellung α-, β-, γ-usw. besetzt. Doch in vielen Fällen kann man hier eine starke Störung der Regelmäßigkeit von Seite des elektrochemischen Charakters der Radikale erwarten.

Bei der Substitution des zweiten Wasserstoffatoms durch Methyl kann man erwarten, daß die Aktivität (Ungesättigtheit) des Broms noch mehr und bei der Substitution des dritten noch stärker zunehmen wird.[3]) Dieser Schluß steht in gutem Einklang mit der allbekannten Reaktivität von tertiären und in geringerem Grade von sekundären Bromiden im Vergleich mit primären.

---

[1]) Z. phys. Chem. 8, 433 (1891).

[2]) Z. phys. Chem. 13, 294 (1894).

[3]) Doch darf man nicht glauben, daß das zweite Methyl eben so große Veränderung des Ungesättigtheitsgrades wie das erste hervorrufen muß. Man kann sich auch Fälle vorstellen, bei denen der Einfluß vom zweiten Methyl schon durch Erhöhung des Molekulargewichtes überwältigt sein wird.

Der analoge Gedankengang in betreff von Kohlenwasserstoffen muß zur Annahme führen, daß die größte Ungesättigtheit von Wasserstoffatomen in der Gruppe CH, eine kleinere in CH_2 und die kleinste in CH_3 besteht, was ebenfalls vortrefflich mit der leichteren Oxydierbarkeit der Gruppe CH und der leichteren Substituierbarkeit ihres Wasserstoffs durch Halogenatome, durch die Nitrogruppe usw. stimmt.

Für die Reihe von Alkoholen kommt man zu folgenden Schlüssen. In tertiären Alkoholen wird das Sauerstoffatom die größte Ungesättigtheit im Vergleich mit sekundären und noch mehr mit primären besitzen. Dagegen muß das Wasserstoffatom in tertiären Carbinolen am gesättigtsten sein. Dem entsprechend muß das Hydroxyl bei tertiären Alkoholen im höchsten Grade, und der Wasserstoff im kleinsten Grade reaktionsfähig sein. Und in der Tat haben tertiäre Alkohole die größte Neigung zu solchen Reaktionen, bei denen man die Beteiligung des Sauerstoffatoms voraussetzen kann, während das Wasserstoffatom nur schwer durch Alkalimetalle und durch Säurereste ersetzt wird.

Besondere Schwierigkeiten bei der Erklärung des Einflusses auf die Sättigung der mit ihnen in direkter Bindung stehenden Atome machen die Radikale, für die in der Benzolreihe eine kleinere Sättigung der Kohlenstoffatome, als für den Wasserstoff anzunehmen ist, also die Radikale NO_2, CN, COOH, CHO, CO usw. Bekanntlich besitzen die Wasserstoffatome, die mit dem Kohlenstoffatom in Verbindung stehen, welches mit den oben genannten Gruppen verbunden ist, eine besondere Reaktivität, wie z. B. in den primären und sekundären Nitroparaffinen, Aldehyden, Ketonen, Cyaniden, Säureestern, wobei nach Substitution des zweiten Wasserstoffatoms durch solche Gruppen die Reaktivität des noch vorhandenen Wasserstoffatoms zunimmt, wie z. B. im Malonsäureester im Vergleich zu dem Essigester usw.

Die erste Voraussetzung, die man machen kann, besteht darin, daß die genannten Gruppen in diesen Fällen das Kohlenstoffatom im höheren Grade, als das Wasserstoffatom, sättigen. Eine solche Voraussetzung, deren Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, scheint mir aber den Tatsachen nicht völlig zu entsprechen. Wie es scheint, wird hier die Reaktivität der

Wasserstoffatome nicht von ihrer Ungesättigtheit, sondern von der Ungesättigtheit des Sauerstoffs (in Cyaniden des Stickstoffs) abhängen, welche die Umwandelung der oben genannten Verbindungen in tautomere des dreiwertigen Kohlenstoffs hervorruft. Bekanntlich besitzen die genannten Verbindungen einen streng neutralen Charakter (sie sind nur „Pseudosäuren"), und dieser Umstand stimmt mit der zweiten Voraussetzung überein.

Gut stimmt mit diesem Satz auch die Tatsache überein, daß bei der Substitution des Wasserstoffs durch solche Atome, die, wie z. B. Halogenatome, geringe Affinität zum Sauerstoffatom besitzen, die erhaltenen Haloidverbindungen keine Eigenschaften von Säurehaloidanhydriden besitzen, und daß das Haloid in diesen Verbindungen keine erhöhte Reaktivität im Vergleiche mit der der Halogenalkyle besitzt, ja bei Anhäufung von genannten Gruppen sogar eine starke Erniedrigung der Reaktivität zeigt, wie man aus den Versuchen von Werner[1]) mit dem Tribenzoylbrommethan und von Hantzsch[2]) mit dem Trinitrojodmethan erkennen kann.

Stereochemische Vorstellungen.

Der Umstand, daß sich die üblichen stereochemischen Vorstellungen, wie überhaupt so besonders die, welche Äthylenbindungen betreffen, auf die Vorstellung der Valenz, als der gesonderten Affinitätskraft, stützen, zwingen mich schon jetzt, einige Worte über die Sachlage im stereochemischen Gebiete zu sagen. Auch hier scheinen mir die Hilfshypothesen, die seit der Entstehung stereochemischer Lehren angehäuft sind, als verfrüht. In betreff der Stereochemie des vieratomigen Kohlenstoffs ist die Hypothese der gesonderten, nach den Ecken des Tetraeders gerichteten Valenzen keineswegs unentbehrlich, um alle bekannten Tatsachen des sogen. asymmetrischen Kohlenstoffatoms zu erklären. Es genügt die natürliche allgemeinste Voraussetzung, daß die mit Kohlenstoff verbundenen Atome im Raume und nicht in einer Ebene gelagert sind, um die

[1]) Ber. 39, 1278 (1906).

[2]) Ber. 39, 2478 (1906). Die von Hantzsch angenommene Analogie des Trinitromethans mit dem Triphenylmethan entspricht, wie es scheint, nicht den Tatsachen.

tetraedrische Lagerung der Atome im Raume und infolge dessen auch alle Schlüsse aus der van't Hoffschen Hypothese in betreff des asymmetrischen Atoms zu erhalten.

Betreffs der Stereochemie der Äthylenverbindungen führt umgekehrt die Annahme des allgemeinsten Falles der Lagerung im Raume, ohne beschränkende Hypothesen zu Folgerungen, die den Schlüssen aus den üblichen stereochemischen Hypothesen gründlich widersprechen. Bekanntlich stehen einige Folgerungen aus der üblichen Lehre in scharfem Widerspruch mit den Tatsachen, nicht nur hinsichtlich der Umwandelungen solcher Stereoisomeren, sondern auch in betreff der Zahl von Isomeren, da schon jetzt Isomeriefälle bekannt sind, die keine Erklärung vom üblichen Gesichtspunkte finden.[1])

Leider ist die Stereochemie der dreibindigen Atome immer noch in äußerst unvollkommenem Zustande, und dieser Umstand erlaubt nicht die Frage nach der Notwendigkeit der beschränkenden Hypothesen in Hinsicht der Atomlagerung im Raume für „Äthylenbindungen" und andere Verbindungen von dreiwertigen Atomen zu beantworten. Hier will ich nur darauf hinweisen, daß solche Hypothesen auch auf Grund der hier entwickelten Anschauungen möglich sind, was außerdem schon die stereochemischen Anschauungen von Werner beweisen.[2])

Über den zweiatomigen Kohlenstoff.

Was den zweiatomigen Kohlenstoff im Acetylen und seinen Derivaten betrifft, so sind, mit Ausnahme der Substanzen mit einer Acetylenbindung, andere Verbindungen und besonders solche mit konjugierten Acetylenbindungen, d. h. Diacetylenbindungen zu wenig untersucht, um hier irgend allgemeinere Schlüsse zu ziehen.

Da das Acetylen aus den Elementen unter starker Wärmeabsorption gebildet wird, so kann es sein, daß auch die Bindung von zwei zweiatomigen („zweibindigen") Kohlenstoffatomen im Acetylen als endothermisch erscheinen wird. Solche Bindung stellt einen seltenen Fall vor, der als Ausnahme von der Regel 2 erscheint; dabei sind Atome, die mit dem von dem Sättigungszustand entfernteren Atomen verbunden sind,

[1]) Siehe z. B. Michael, Ber. 39, 203 (1906); Ann. Chem. 390, 30 (1912).

[2]) Eine etwas ausführlichere Erörterung dieser Frage siehe im Journ. Russ. chem. Ges. 43, 1690 (1911).

weniger gesättigt, als in Bindung mit der gleichen Zahl vierwertiger Atome, so daß sie labile Verbindungen sind, welche nur passiven Widerständen ihre Existenz verdanken. In diesem Falle wären bei den konjugierten Acetylenbindungen die inneren Kohlenstoffatome weniger gesättigt, als die äußeren. Auf diese Weise könnte die Beobachtung von v. Baeyer erklärt werden, daß bei der Hydrierung von Diacetylencarbonsäure, COOH—C—C—C—C—COOH, der Wasserstoff sich mit den mittleren Atomen verbindet, wobei ihre Bindung gespalten wird und 2 Mol. Propiolsäure sich bilden.

Die obige Voraussetzung führt zu manchen interessanten Schlüssen, die auch experimentell geprüft werden können; doch will ich vorläufig wegen Mangels an experimentellem Material dieser Frage nicht näher treten.

Die oben entwickelten Schlußfolgerungen erschöpfen nicht die Schlüsse und Verallgemeinerungen, welche das schon vorhandene Tatsachenmaterial aufzustellen erlaubt. Trotzdem die hier gemachten Schlüsse, wie gesagt, keineswegs die Bedeutung absoluter Gesetze beanspruchen können, — besonders infolge davon, daß der Sättigungsgrad einzelner Atome sich stark mit der Temperatur verändern wird, und Temperaturänderungen nicht in gleichem Grade die Sättigung einzelner Atome beeinflussen können — so scheint mir doch schon das oben dargelegte die Fruchtbarkeit der Anwendung der hier durchgeführten Ansichten auf die Valenz in genügendem Maße zu beweisen. Besonders im Hinblick auf die Äthylenverbindungen zeigt sich die Fruchtbarkeit der Vorstellung von dem ungleichen Sättigungsgrade der einzelnen Atome einer sogen. Doppelbindung, welche Vorstellung den wichtigsten Unterschied zwischen den hier entwickelten Anschauungen und der Lehre von den mehrfachen Bindungen aufweist.

Moskau, Januar 1912.

Anmerkung der Redaktion.

Wenn auch die in obiger Abhandlung entwickelten Anschauungen über die neueren, schon weit fortgeschrittenen Ansichten von der Valenz einzelner Atome in organischen Verbindungen hinausgehen und gewiß vielfach Widerspruch herausfordern, so habe ich doch die Arbeit in das Journal aufgenommen, damit die eigenartigen Vorstellungen und die kühnen Schlußfolgerungen des Verf. einer Prüfung unterzogen werden können.

Dresden, August 1912. E. v. Meyer.

Zur Prüfung der Reinheit optisch aktiver Verbindungen (2. Mitteilung);

von

Ernst Deussen.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

Biot[1]) hat 1852 durch Versuche nachgewiesen, daß anomale Rotationsdispersion immer dann eintreten muß, wenn der Lichtstrahl zwei Flüssigkeitsschichten durchläuft, welche die Polarisationsebene in entgegengesetzten Richtungen drehen und zugleich ein verschiedenes Dispersionsvermögen besitzen. v. Wyss[2]), Gennari[3]), Tschugaeff[4]) u. a. bestätigten die Beobachtung Biots. Tschugaeff fand auch, daß der Dispersionskoeffizient $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ mancher cyklischen Verbindung (Ketone) einen anomal hohen Wert annehmen kann. Beim Beckmannschen Isomenthon führt er diese Erscheinung darauf zurück, daß es nicht einheitlich zusammengesetzt sei. Er weist auf die Möglichkeit hin, die Dispersionsverhältnisse zur Analyse optisch aktiver Gemische zu benutzen.

Es sind also bereits genügend Hinweise dafür da, daß die Bestimmung der Rotationsdispersion dazu dienen kann, die Reinheit einer optisch aktiven Substanz zu prüfen. Die in der 1. Mitteilung über diesen Gegenstand skizzierte Methode hat ein Analogon in der Auwers-Eisenlohrschen[5]) Refraktionsdispersionsbestimmung. Zu nennen ist auch die absorptiometrische Methode von Hantzsch[6]), welche in bestimmten Fällen die Reinheit von Verbindungen recht genau zu prüfen erlaubt. Nach meiner Meinung wird man im Gebrauchsfalle eine von diesen drei Methoden je nach ihrer Brauchbarkeit und Empfindlichkeit auswählen oder auch sie zusammen anwenden.

Zweck der vorliegenden Untersuchungen war, die Brauchbarkeit und Empfindlichkeit der Methode an einigen weiteren Beispielen zu prüfen.

Auf eine Fehlerquelle — wenigstens bei sehr genauen Messungen — ist aufmerksam zu machen. Weder Temperatur

---

[1]) Vgl. Landolt, Opt. Drehungsvermögen, S. 141 (1898).
[2]) Ann. Phys. **33**, 554 (1888).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 130 (1896).
[4]) Das. **76**, 478 (1911).
[5]) Auwers-Eisenlohr, Ber. **45**, 553 (1912).
[6]) Hantzsch, Ber. **43**, 806 (1910).

noch Flüchtigkeit des organischen Lösungsmittels wie des Benzols spielen eine erhebliche Rolle, sondern die Bestimmung des Drehungswinkels α. Unterschiede von Hundertstel-Graden beeinflussen sehr merklich den Wert des spezifischen Drehungsvermögens.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie früher; diesmal wurde eine 0,2prozent. (statt 0,1prozent.) Äskulinlösung in einem Glastroge von 10 mm lichter Weite und eine 0,015proz. Guineagrünlösung in einem Glastroge von 6 mm Weite benutzt.

Untersucht wurden: d-Kampfersäure, Chininhydrochlorid, Morphinhydrochlorid, in geringerem Umfange d-Limonen und Gurjunen (Sesquiterpengemisch), ferner l-Cadinendihydrochlorid (s. 1. Mitteilung) bei einem Zusatze von Azobenzol. Um einen Anhalt für den Reinheitsgrad einer Substanz zu haben, wurde als Kriterium der Differenzwert von $[\alpha]_{Hg} - [\alpha]_D = \Delta$ herangezogen. Da nach einer Zusammenstellung von Walden[1]) der Dispersionskoeffizient $\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$ den durchschnittlichen Wert von 1,95 beträgt, der aber nach Tschugaeff bei cyklischen Ketonen bis zu 3,5 ansteigt, benutzte ich außerdem noch den Dispersionskoeffizienten

$$\frac{[\alpha]_{Hg}}{[\alpha]_D} = \frac{[\alpha]\ 491\ \mu\mu}{[\alpha]\ 589\ \mu\mu} = Q.$$

Die von mir benutzte Spektralregion liegt also innerhalb der Linien C und F ($C = 656\ \mu\mu$ und $F = 486\ \mu\mu$).

Um mich über den Einfluß von Farbstoffen auf eine farblose, völlig reine Verbindung zu orientieren, fügte ich ungefähr 0,05% Azobenzol zu Lösungen von reinstem l-Cadinendichlorhydrat in Benzol. Hierbei wurde nur der Wert von α im 1 dm-Rohr bestimmt.

3,7627prozent. Lösung ohne Zusatz von Azobenzol $\alpha_D = -0{,}925^\circ$ $\alpha_{Hg} = -1{,}066.$

3,7627prozent. Lösung mit Zusatz von Azobenzol $\alpha_D = -0{,}92^\circ$ $\alpha_{Hg} = -1{,}042.$

Auch bei anderen hier nicht angeführten Bestimmungen machte sich ein Einfluß des Farbstoffkörpers geltend. Das von diesen Versuchen zurückgebliebene Cadinendihydrochlorid wurde zur Entfernung des Azobenzols mit Alkohol übergossen, das ungelöst gebliebene aus warmem Essigester einmal umkrystallisiert: Smp. 118—118½°. Die Rotationsdispersion zeigte folgende Werte, die für reinstes Cadinendihydrochlorid früher erhaltenen seien zum Vergleiche mit angeführt:

	3,6895proz. Lösung in Benzol	$\Delta = 4{,}29$ u. $Q = 1{,}14$,
für reinstes Dihydrochlorid[2])	0,31288proz. Lösung in Benzol	$\Delta = 5{,}04$ u. $Q = 1{,}17$,
	0,7217proz. Lösung in Benzol	$\Delta = 4{,}98$ u. $Q = 1{,}17$.

[1]) Ber. 38, 345 (1905).

[2]) Vgl. 1. Mitteilung S. 487. Die 3. Versuchsreihe daselbst ist mit einem kleinen Fehler behaftet.

Auch hier ist der Einfluß von den geringen Mengen beigemengten Azobenzols unverkennbar. Völlig reines Cadinendihydrochlorid muß bei diesen Konzentrationen in Benzollösung einen Differenzwert von rund 5,0 haben.

Zunächst will ich an d-Camphersäure zeigen, daß auch diese sich innerhalb eines bestimmten Konzentrationsgebietes auf einen konstanten Endwert von Δ und Q einstellt. Es wurden zwei verschiedene Präparate untersucht: eines (a), das in der pharmazeutischen Präparatensammlung dieses Laboratoriums 1—2 Jahre gut verwahrt gestanden hatte, das andere (b) war aus einer Großdrogenhandlung als rein bezogen. Alle beiden Präparate mußten durch Umkrystallisieren (aus heißem Wasser) auf den Smp. 186° gebracht werden. Die laufenden Zahlen in der Tabelle bezeichnen die einzelnen Krystallisationen zur weiteren Reinigung der Substanz. Als Lösungsmittel diente diesmal Spiritus von 90,2 Vol.-Proz. (off.).

	Präparat a Lös. in %	Δ	Q	Präparat b Lös. in %	Δ	Q
1.	2,838	+ 23,1	+ 1,32	2,9602	+ 7,01	1,15
2.	3,4556	+ 5,50	+ 1,11	3,0513	+ 7,42	1,16
3.	2,5639	+ 8,00	+ 1,17	2,655	+ 5,84	1,12
4.	3,623	+ 8,04	+ 1,17	3,1486	+ 8,15	1,17
5.	—	—	—	3,425	+ 8,29	1,178

Wie bei Cadinendichlorhydrat stellen sich auch bei der d-Camphersäure der Differenzwert Δ und der Dispersionskoeffizient Q auf einen konstanten Endwert ein. Ich nenne solche gereinigte Verbindungen chemisch und optisch rein. Bemerkenswert ist, daß Präparat a zu Anfang die recht hohen Werte 23,1 und 1,32 zeigt.

Es möge das Beobachtungsmaterial folgen, welches sich bei den Untersuchungen von Chinin-, Morphinhydrochlorid, d-Limonen und Gurjunen[1]) ergeben hat. Die verschiedensten Ringsysteme sind hier vertreten. Als Lösungsmittel wurden Spiritus, Wasser nnd Benzol benutzt. Zu erwähnen wäre noch, daß in diesem aus Gurjunbalsamöl herausfraktionierten Gurjunenpräparat ein links- und ein rechtsdrehender Sesquiterpenkohlenwasserstoff enthalten ist. Um die Oxydation des gelösten Morphinhydrochlorids hintanzuhalten, wurde dasselbe in einen Vakuumexsiccator über Chlorcalcium zur Krystallisation hingestellt.

Chininhydrochlorid (Lösungsmittel: 90,2 Vol.-Proz. Spiritus).

Ausgangsmaterial Lösung in %	Δ	Q
0,8213	+ 35,9	+ 1,20
1,7846	+ 33,65	+ 1,20

[1]) Vgl. Ann. Chem. 374, 105 (1910).

Ausgangsmaterial Lösung in %		Δ	Q
1. Kryst.	1,0078	+ 32,8	+ 1,17
	2,7927	+ 34,4	+ 1,20
2. Kryst.	0,9661	+ 30,9	+ 1,17
	2,8133	+ 35,1	+ 1,20

Morphinhydrochlorid (Lösungsmittel: Wasser).

Handelssorte M			Handelssorte G		
Ausgangsmat. Lösung in %	Δ	Q	Ausgangsmat. Lösung in %	Δ	Q
0,6935	+ 15,9	+ 1,17	0,7636	+ 17,64	+ 1,18
1,990	+ 17,2	+ 1,17	2,970	+ 16,70	+ 1,17
			umkrystallisiert:		
1,1182	+ 14,56	+ 1,15	0,9420	+ 21,2	+ 1,22
2,0423	+ 16,45	+ 1,17	2,3749	+ 17,4	+ 1,18

d-Limonen (ohne Lösungsmittel).

Ausgangsmaterial ($[\alpha]_D$ = + 120,1°): Δ = + 22,4 und Q = + 1,86. Im Vakuum über Na destilliert und in drei gleiche Fraktionen zerlegt (Sdp. 33 mm = 81°).

		Δ	Q
1. Frakt.	$[\alpha]_D$ = + 121,22°[1])	+ 22,58	+ 1,186
2. Frakt.	$[\alpha]_D$ = + 121,46°	+ 22,90	+ 1,19
3. Frakt.	$[\alpha]_D$ = + 121,48°	+ 22,60	+ 1,19

Gurjunen (α = ca. − 8°).

1. Frakt. v. Sdp.$_{15\ mm}$ 130½°—131° und $[\alpha]_D$ = − 17,3°;
2. Frakt. v. Sdp.$_{15\ mm}$ 131—134° und $[\alpha]_D$ = + 2,3°;

	ohne Lösungsmittel		Lösungsmittel Benzol Lösung in %		
	Δ	Q		Δ	Q
1. Frakt.	+ 2,5	+ 1,14	4,107	+ 2,77	+ 1,14
2. Frakt.	+ 1,3	+ 1,56	8,449	+ 1,34	+ 1,50

Caryophyllenglykol (früher untersucht)[2]); Lösungsmittel: Benzol.

a) Krystalle v. Smp. 119¼°—120¼°			b) Krystalle v. Smp. 120°—120½°		
Lösung in %	Δ	Q	Lösung in %	Δ	Q
2,0967	+ 1,08	+ 1,06	2,0659	+ 1,64	+ 1,10
3,5913	+ 2,82	+ 1,19	4,0410	+ 0,28	+ 1,01

Caryophyllennitrolanilid (früher untersucht)[2]); Lösungsmittel: Benzol.

a) Krystalle v. Smp. 186½°			b) Krystalle v. Smp. 187¼°		
Lösung in %	Δ	Q	Lösung in %	Δ	Q
0,5116	+ 17,72	+ 1,16	0,31288	+ 28,99	+ 1,32
1,4282	+ 21,97	+ 1,14	1,0095	+ 25,81	+ 1,24

Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende. Bei den meisten Verbindungen wird man nach der von mir angegebenen Versuchsanordnung entscheiden können, ob eine aktive Substanz rein oder weniger rein ist. Bezüglich des Caryophyllenglykols

[1]) Für synthetisches Limonen wurde $[\alpha]_D$ = + 125,60° gefunden.
[2]) Vgl. 1. Mitteilung S. 487.

habe ich auf chemischem Wege den Nachweis führen können, daß es durchaus nicht so einheitlich zusammengesetzt ist, wie es von anderen Seiten angenommen wurde.[1]) Auch das optische Verhalten zeigt uns dies ganz deutlich. Chininhydrochlorid scheint nach der 1. Krystallisation in ziemlicher Reinheit vorzuliegen. Dasselbe läßt sich vom Morphinpräparat M sagen, nicht dagegen vom Präparat G, welches zweifellos noch ein anderes Opiumalkaloid in geringen Mengen enthält.[2]) Bei den reinen Substanzen, wie l-Cadinendihydrochlorid, d-Campher-säure, Chinin- und Morphinhydrochlorid, ergibt sich als Mittelwert für Q 1,18, Δ wird wohl bei den verschiedenen Verbindungen einen verschiedenen Endwert annehmen.

Bei dieser Methode sind folgende Punkte zu beachten.

Die optisch aktive Substanz muß ein mehrmaliges Umkrystallisieren oder fraktioniertes Destillieren (ev. im Vakuum) vertragen können, ohne daß hierbei sekundäre Erscheinungen auftreten. Eine genaue Ablesung des Drehungswinkels α (8—10maliges Ablesen) ist erforderlich; wünschenswert wird es manchmal sein, zwei verschieden konzentrierte Lösungen zu untersuchen, vgl. hierzu die Versuchsreihen des Caryophylenglykols und -nitrolanilids, sie sind beide als rein nicht zu bezeichnen. Das von mir für die Messungen gewählte Spektralgebiet scheint für den praktischen Gebrauch bequem zu sein.

Die weiteren optisch aktiven Verbindungen der Literatur an der Hand dieser Methode durchzuprüfen, wird mir aus äußeren Gründen wohl nicht möglich sein.

Über den 4,5–4′,5′-Tetramethylindigo;

von

Franz Kunckell und **Hanns Schneider.**

[Mitteilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

Die Arbeiten von G. Treutler[3]) und C. Blumenreuter[4]), die auf meine Veranlassung ausgeführt worden sind, haben ergeben, daß Chloracetylchlorid leicht auf p-Acettoluid einwirkt und zwar unter Bildung von zwei isomeren Chloracetylderivaten,

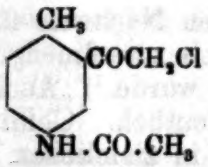
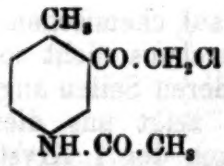
---

[1]) Ann. Chem. 388, 162 (1912).

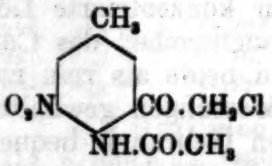
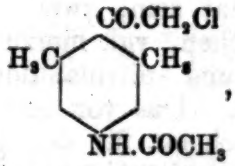
[2]) Es mag darauf hingewiesen werden, daß beide Morphiumpräparate den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches entsprachen.

[3]) Treutler, G., Dissert., Rostock 1900.

[4]) Blumenreuter, C., Dissert., Rostock 1911. — Ber. d. pharmac. Gesellsch., Jahrg. 22, Heft II, S. 104.

I  II  ,

von denen II beim Kochen mit verdünnter Lauge leicht in den p-Dimethylindigo überzuführen ist. Leider bildete sich bei dieser Reaktion nur wenig der Substanz II, während ungefähr viermal so viel des Körpers I entstand, der keinen Indigo bildete. Wenngleich Blumenreuter fand, daß auch die Einführung des Chloracetylrestes in die Orthostellung zum NH.CO.CH_3 ohne grelles Sonnenlicht zu vollziehen ist und auch die Darstellung dieses Chlorketones bedeutend verbesserte, war es doch nicht möglich, diese Verbindungen eingehend genug zu studieren, denn stets mangelte es an der nötigen Substanz. Blumenreuter mußte auch noch die für ihn traurige Erfahrung machen, daß das durch Nitrieren erhaltene Nitrochloracetyl-p-acettoluid (III),

III  IV  ,

für das wir beistehende Konstitution annahmen, durch Kochen mit Lauge nicht einen blauen Indigo, sondern Zersetzungsprodukte lieferte. Ferner bewies Blumenreuter, daß die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf das teuere 1,3,5-Acetxylid kein Chloracetylprodukt (und somit keinen Tetramethylindigo) lieferte, in dem die Chloracetylgruppe zum Acetaminoreste o-ständig war, sondern nur den Körper IV bei allen diesbezüglichen Versuchen ergab.

Von glänzendem Erfolge war dagegen die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf das 1,2,4-Acetxylid gekrönt:

3 g 1,2,4-Acetxylid, 5 g Chloracetylchlorid, 20 g Schwefelkohlenstoff brachten wir in einen trockenen Kolben und gaben allmählich (1—2 g-weise) 20 g pulverisiertes Aluminiumchlorid dazu, ließen 2—3 Stunden lang stehen, bei gewöhnlicher Belichtung (nicht in der Sonne), gossen dann den überschüssigen Schwefelkohlenstoff ab und gossen das zähflüssige Reaktionsprodukt in Eiswasser, das mit Salzsäure versetzt war. Hier schieden sich gelbe Flocken aus, die aus Alkohol krystallisiert, gelbrote, goldige Nädelchen bildeten und bei 166°—167° schmolzen. Die Ausbeute war quantitativ. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, schwer in Äther.

0,1068 g gaben 0,0626 g AgCl.

$C_{12}H_{14}O_2NCl$. Ber. 14,8 Gef. 14,7 % Cl.

Kocht man vorstehende Substanz 20 Minuten lang mit ungefähr 20prozent. Salzsäure und läßt erkalten, so scheidet sich das salzsaure Salz des Aminoketones in grünlichen, seidig glänzenden Nädelchen aus. $(CH_3)_2C_6H_2 . NH_2 . HCl . COCH_2Cl$. Dieses Salz schmilzt nicht, sondern zersetzt sich über 300°.

$C_{10}H_{12}ONCl, HCl$. Ber. Cl 30,3 Gef. Cl 30,1 %.

Das salzsaure Salz in heißem Wasser gelöst und mit Ammoniumcarbonatlösung im Überschuß versetzt, liefert die freie Base, die bei 124° schmilzt, sich leicht in Alkohol, Chloroform, aber etwas schwerer in Äther löst.

0,2100 g gaben 0,1562 g AgCl.

$C_{10}H_{12}ONCl$. Ber. Cl 17,97 Gef. Cl 18,4 %.

Das Nitroprodukt des Chloracetyl-1,2,4-acetxylids erhielten wir, indem wir das Chlorketon im 4—5fachen Volumen rauchender Salpetersäure lösten. Bei der Nitrierung stieg die Temperatur auf ungefähr 50° und die Lösung wurde braunrot. Nach dem Eingießen dieser Flüssigkeit in Eiswasser schieden sich weißgelbliche Flocken in reichlicher Menge aus, die aus Alkohol umkrystallisiert, in weißgelben (fast weißen) Nadeln krystallisierten und bei 180° schmolzen. Diese Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Benzol, schwerer in Äther.

0,1404 g gaben 12,5 ccm N bei 20° und 756 mm.

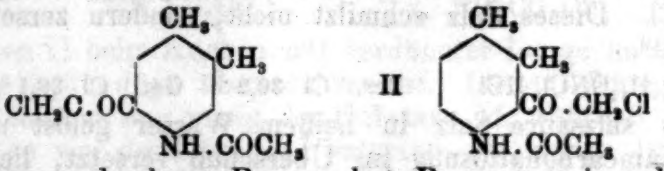
$C_{12}H_{13}O_4N_2Cl$. Ber. N 10,2 Gef. N 10,0 %.

Das bei 157° schmelzende Chlorketon mit 5—10prozent. Natronlauge gekocht, liefert eine gelbe Lösung, die sich bald dunkel (braunrot) färbt und nach einiger Zeit grünlich wird. Beim Verdünnen mit viel Wasser geht die Farbe aus Grünblau in Reinblau über und nach einigem Stehen scheidet sich der Indigo in dunkelblauen Flocken aus. Nimmt man diese Umsetzung in konzentrierter Lösung vor, so oxydiert man das Indoxyl am besten mit Wasserstoffsuperoxyd. Dieser Tetramethylindigo löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit weinroter Farbe auf. Aus dieser Lösung scheidet sich der Indigo wieder in dunkelblauen, kupferglänzenden Flocken beim Verdünnen mit Wasser aus.

Kocht man das obige Nitroderivat ebenfalls mit verdünnter Lauge, so bildet sich erst eine gelbe, bald tiefgrüne Lösung, die nach dem Verdünnen mit Wasser gelbgrünlich wird und beim weiteren Verdünnen mit Wasser und längerem Stehen einen grünen Niederschlag in ziemlicher Menge gibt. Ob diese Substanz ein Indigoderivat ist, haben wir vorläufig noch nicht bewiesen.

Bewiesen haben wir vorläufig ferner noch nicht, daß wir hier einen 4,5—4′,5′-Tetramethylindigo vor uns haben,

glauben aber dieses mit Bestimmtheit annehmen zu müssen; denn, daß der Chloracetylrest zwischen ein Methyl und den Acetaminorest getreten sein sollte, ist nicht gut anzunehmen, da die Stellungen 5 und 6 noch frei waren:



Herr cand. chem. Braun hat Brompropionylbromid auf obiges Acettoluid einwirken lassen und einen grüngelben, in Nadeln krystallisierenden Körper erhalten; er wird diese und andere Verbindungen näher studieren.

Anführen möchte ich hier noch, daß Herr cand. chem. Bodinus auf einfache und günstige Weise aus dem p-Acettoluid einen blauen 3,3'-Dimethyl-5,5'-dibrom-6,6'diacetaminoindigo hergestellt hat. Bald werde ich auch hierüber berichten. Kunckell.

Rostock, August 1912.

Berichtigung über die Verkettung der Phenolcarbonsäuren;

von

F. Mauthner.

Bei der Durchführung der Spaltung der von mir vor kurzem[1]) beschriebenen Verbindungen mit Alkali hat es sich ergeben, daß die dort angeführten Verbindungen nicht die angenommene Konstitution besitzen. Es zeigte sich nämlich, daß ähnliche Körper allein aus dem Trimethylgalloylchlorid durch Einwirkung von Alkali entstehen und der zweite Komponent, der Oxycarbonsäureester, überhaupt an der Reaktion nicht teilnimmt, da bei der Verseifung nur die vollständig alkylierte Oxycarbonsäure entstand. Diese Körper haben bei der Spaltung sich als chlorhaltig erwiesen; da aber die Analysen ohne Vorlegung einer Silberspirale durchgeführt wurden, weil in denselben Chlor nicht vorausgesetzt war, so sind die Resultate auch unrichtig. Auf Grund dieser Erkenntnis sind der Pentamethyldigallussäuremethylester und sämtliche in der zweiten Abhandlung beschriebenen Verbindungen[2]) aus der Literatur zu streichen.

Budapest, den 21. August 1912.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 140 (1911); das. [2] 85, 308 (1912).
[2]) A. a. O.

Über Malzdiastase und die Einwirkung von Kaliumphosphaten auf dieselbe;

von

Rutger C:son Heyl.

(Mit einer Figur im Texte und 12 Tabellen.)

In Anbetracht, daß Diastase und ihre verzuckernden Wirkungen seit nahezu 100 Jahren oder genauer bestimmt seit 1814[1]) bekannt sind, und daß die Diastase eins der technisch wichtigsten Enzyme ist, sollte man annehmen, daß diese Enzyme und ihre Wirkungen so gut bekannt sein müßten, daß ein weiteres Forschen auf diesem Gebiete wenig lohnend wäre. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein. Es gab kaum während der letzten Jahre auf wenigen Gebieten so viele neue Anregungen, wie gerade auf diesem, und ein solches verhältnismäßig neues Problem, welches ein dankbares Feld für neue Forschungen bietet, ist: die Untersuchung der fördernden oder hemmenden Einflüsse anderer chemischer Verbindungen auf die verzuckernden Wirkungen der Diastase.

Daß anorganische Verbindungen und besonders die Alkaliphosphate einen großen Einfluß auf die hydrolysierenden Wirkungen der Diastase haben, ist allgemein bekannt. Aber bei dem Studium der Literatur über dieses Gebiet findet man eine Menge einander, wenigstens scheinbar, widersprechender Angaben über die Art dieses Einflusses. Der Grund zu diesen strittigen Mitteilungen dürfte unter anderem im Mangel genaueren Studiums des Reaktionsverlaufes und vor allem in den Schwierigkeiten, Arbeitsmethoden für ein solches Studium zu finden, liegen. Bedenkt man außerdem, daß die meisten Forscher bei ihren Arbeiten nicht ausreichend genaue Versuchsbedingungen und Arbeitsmethoden angeben, so sind, in Anbetracht der großen Empfindlichkeit der Diastase gegen äußere Einflüsse, ziemlich viele Verschiedenartigkeiten bei den erhaltenen Resultaten auch erklärlich. — Aber die Angaben

[1]) Kirchhoff, Schweig. Journ., Bd. XIV, S. 389.

weichen von einander so sehr ab, daß es wohl wert ist, eine eingehende Untersuchung vorzunehmen, um so mehr als in den letzten Jahren große Fortschritte in Hinsicht auf die Arbeitsmethoden gemacht worden sind, und man infolgedessen teilweise neue Resultate erwarten kann. Auf Anregung des Herrn Prof. H. von Euler habe ich deshalb, um die Einwirkungen der Kaliumphosphate auf die verzuckernde Wirkung der Malzdiastase zu ermitteln, einige Versuche angestellt.

Daß Alkali und basisches Alkaliphosphat die Wirkungen der Diastase hemmen, darüber scheinen sich sämtliche Forscher einig zu sein. Bereits 1880 haben Chittenden und Ely in einer Abhandlung: „*Influence of Peptones and certain inorganic salts on the diastatic action of saliva*“ gezeigt, daß zweibasisches Natriumphosphat auf die Diastase hemmend wirkt. J. R. Duggen und R. W. Wood geben gleichfalls an[1]), daß die Wirkung der Diastase durch Spuren Alkali gehemmt wird, aber daß kleine Mengen Säure fördernd wirken. In Hinsicht auf Säuren, neutrale und saure Salze sind die Meinungen geteilt.

Nach Effronts Untersuchungen in den Jahren 1892 bis 1895[2]) „*Sur les conditions chimiques de l'action des diastases*“[3]), welche als grundlegend auf diesem Gebiete betrachtet werden dürfen, sollen die Wirkungen der Diastase wesentlich von Veränderungen des Mediums, in welchem sie wirkt, beeinflußt werden. Effront hat gefunden, daß das Verzuckerungsvermögen der Malzdiastase durch Zusatz von kleinen Mengen Mineralsäuren erhöht wird. Dies scheint jedoch zuerst von Baranetzsky[4]) gezeigt worden zu sein. Weiter hat Effront gefunden, daß größere Mengen neutraler Salze, z. B. Kochsalz, dieselben Wirkungen haben und daß Phosphorsäureverbindungen ein besonderes Vermögen besitzen, die Diastasewirkungen zu fördern. Ein anderer Forscher auf diesem Gebiete, John S. Ford[5]), meint, daß eine Spur von saurem Phosphat (MH_2PO_4) nicht wesentlich fördernd, dagegen alkalisches Phosphat (M_2HPO_4) hemmend wirkt. In größeren

[1]) Amer. Chem. Journ. 7, 306; 8, 211; 15, 663.
[2]) Compt. rend. 115, 1324.
[3]) Compt. rend. 119, 169; 120, 1281.
[4]) Die stärkeumbildenden Fermente. 1878.
[5]) Wochenschr. f. Brauerei 1904, S. 527; Chem. Centr. 1906, I, S. 314.

Mengen dagegen soll saures Phosphat die Verzuckerung befördern, aber dies soll auf indirekten Wirkungen beruhen. Weiter sollen nach Ford kleine Spuren von Alkali und Säuren schädlich auf Diastase wirken, und dies um so mehr, je reiner die Stärke ist. Die diastatischen Wirkungen erreichen nach Ford folglich ihr Maximum in neutraler Lösung. W. Schneidwind, D. Meyer und F. Münter[1]) haben im Gegensatz zu Ford gefunden, daß kleine Mengen Alkalimonophosphat sehr günstig auf Malzdiastase einwirken. A. Fernbach und J. Wolff[2]) heben wieder hervor, daß die Hydrolyse durch Na_2HPO_4 verzögert, durch NaH_2PO_4 beschleunigt wird, doch nur unter der Voraussetzung, daß große Mengen dieses Salzes hinzugesetzt werden. H. Roger[3]) hat gefunden, daß, wenn man zum menschlichen Speichel steigende Mengen Uranacetat hinzusetzt, die Verzuckerung zurückgeht, um vollständig aufzuhören, wenn sämtliche Phosphate ausgefällt sind. Setzt man Natriumphosphat hinzu, so kehrt das Verzuckerungsvermögen zurück, und es scheint folglich, als ob die Wirkungen der Diastase (*in saliva*) nur stattfinden können, wenn Phosphate dabei sind. Nach einer neueren Untersuchung von Speicheldiastase von Bang[4]) können Phosphate sowohl aktivieren als inaktivieren.

Die Phosphatwirkungen auf das Verzuckerungsvermögen der Diastase können am geeignetsten durch Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt werden. Durch ein derartiges Verfahren erhält man nämlich ein bestimmtes, in Ziffern ausdrückbares Maß für die hemmenden oder fördernden Wirkungen der Phosphate. Es war deshalb wichtig, für die vorliegende Untersuchung eine Arbeitsmethode zu finden, welche mit großer Empfindlichkeit für auch kleine Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten auch so bequem und leicht war, daß alle Versuche durch Parallelproben geprüft werden konnten.

Es gibt bei der Wahl der Methode drei ungleiche Grundtypen: Viskositätsbestimmungen, kolorimetrische Messungen

[1]) Chem. Centr. **1907**, I A, 743.
[2]) Compt. rend. **143**, 363 u. 380; **145**, 261.
[3]) Wochenschrift für Brauerei **1909**, S. 39.
[4]) Biochem. Zeitschr. **32**, 417 (1911).

und Bestimmung des Reduktionsvermögens. Die Viskositätsmethode konnte ihrer Unzuverlässigkeit und Unempfindlichkeit wegen nicht angewandt werden. Um die vorbereitenden Untersuchungen zu machen, habe ich mich Wohlgemuths kolorimetrischer Jodjodkaliummethode[1]) bedient, während für die genaueren Versuche Bertrands Zuckerreduktionsmethode benutzt wurde.[2])

Das Prinzip der Wohlgemuthschen Methode ist, wie bekannt, daß man aus der sich in der Verzuckerung befindenden Lösung eine Probe herausnimmt, einen Tropfen Jodjodkaliumlösung hinzusetzt und die Farbe beobachtet, die durch die Färbung der Dextrine und der Stärke durch Jod in der Probe entsteht. Durch Beobachtung der Zeit, die seit dem Beginne der Verzuckerung verfließt, bis daß man eine gewisse willkürlich bestimmte Farbe erhält, bekommt man also ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Methode wurde auf folgende Weise angewandt:

In Erlenmeyerkolben von 50 ccm ließ ich 30 ccm destillierten Wassers aus einer Pipette ab, und darnach wurden die Kolben in eine Kältemischung gebracht. Von Zeit zu Zeit wurde eine 10 ccm große Probe mittels Pipette aus der Lösung, deren Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden sollte, herausgenommen und so schnell wie möglich in einen der so vorbereiteten Kolben abgelassen, worauf ich einen Tropfen von $^1/_{10}$ n-Jodjodkaliumlösung hinzusetzte. Weil die Färbung unzweifelhaft in hohem Grade von der Größe eines so hinzugesetzten Tropfens abhängig ist, wurde, um eine konstante Größe zu erhalten, in solcher Weise verfahren, daß ich von der Jodjodkaliumlösung, welche sich in einer Bürette befand, und in dieser auf konstantem Niveau durch häufiges Nachfüllen gehalten wurde, 4 Tropfen abfließen ließ, worauf der fünfte angewendet wurde. Eine große Schwierigkeit bei dieser Methode ist, daß, weil die von Jod entstandene Farbe nach einigen Minuten verschwindet, zwischen den Farben der verschiedenen Proben keine Vergleiche gemacht werden können. Man muß also, wenn möglich, es so abpassen, daß man eine gewisse willkürlich gewählte Farbe erhält. Da man, um ein gutes Resultat zu erhalten, diese Farbe kurz bevor vollständige

[1]) Biochem. Ztschr. 9, 1 (1908). [2]) Bull. Soc. Chim. 35, 1285 (1906).

Rotfärbung eintritt, wählen muß, d. h. eine rotviolette Farbe, so ist es schwer, eine Standardprobe zum Vergleichen zu erhalten. Mir glückte es indessen, durch Anwendung einer konzentrierten Lackmuslösung, zu welcher eine Spur verdünnter Schwefelsäure gesetzt war, einen voll anwendbaren Standard zu erhalten. — Diese Methode erwies sich indessen bei genaueren Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit als unbrauchbar.

Wie oben angegeben, wandte ich für die genaueren Versuche Bertrands Zuckerreduktionsmethode an, und zwar auf folgende Weise: Im Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt wurden 20 ccm von Bertrands A-Lösung mit 20 ccm B-Lösung und 10 ccm destilliertem Wasser gemischt. Alle fünf oder zehn Minuten wurden mittels der Pipette 10 ccm der Stärkelösung, deren Verzuckerungsgeschwindigkeit untersucht werden sollte, herausgenommen und in einen der oben genannten Kolben abgelassen. Weil es wichtig war, gleichzeitig so viele Versuche wie möglich anzustellen, — dies, um durch Benutzung derselben Diastaselösung bei den getrennten Versuchen gleiche Enzymkonzentration zu erhalten, — so konnten die herausgenommenen Proben nicht sofort weiter behandelt werden. Es kam also darauf an, mit vollständiger Sicherheit den Fortgang der Reaktion in den Proben zu verhindern, und dies wurde gerade dadurch erreicht, daß sie auf obengenannte Art direkt aus der Pipette in die Fehlingsche Lösung abgelassen wurden. Ich versuchte anfangs, bevor ich mich der soeben angegebenen Methode bediente, durch Zusatz von Alkali zu den Proben die Diastase zu inaktivieren und so die Reaktion abzubrechen. Es zeigte sich indessen, daß Verharzung eintrat und das Reaktionsvermögen der Lösung herabgesetzt wurde. Da man vermuten konnte, daß Verharzung auch durch Zusatz der Fehlingschen Lösung eintreten könnte, so stellte ich, teils um dies zu untersuchen, teils um die Einwirkung des Alkalis auf das Reduktionsvermögen der verzuckernden Stärkelösungen zu ermitteln, eine Anzahl Versuche an und führe von diesen folgende an:

Aus einer Maltoselösung, von der 10 ccm nach Bertrands Methode 65,6 mg Maltose enthielten, wurden 10 ccm herausgenommen und 14 Stunden lang mit 20 ccm Bertrandscher

B-Lösung und 10 ccm Wasser stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde Kupfersulfatlösung hinzugesetzt und das Reduktionsvermögen untersucht. Dies zeigte sich nun als nur 49,4 mg Maltose entsprechend, d. h. das Reduktionsvermögen war um 24,5 % vermindert worden.

Eine Stärke-Maltoselösung ergab bzw. 46,2 und 37,5 mg nach 14 Stunden, entsprechend einer Verminderung von 18,9 %. Das Reduktionsvermögen ist auch hier in Maltose ausgedrückt.

Ließ man dagegen die respektiven Lösungen gleich lange Zeit mit A- und B-Lösungen stehen, so wurde während dessen ein Teil Kupferoxydul ausreduziert, aber das ganze Reduktionsvermögen blieb das gleiche, wie bei sofortiger Reduktion. (In obengenanntem Falle also respektive 65,6 und 46,2 mg.) Eine Verharzung fand nicht in diesem Falle statt. Die Temperatur bei diesem Versuche betrug 17°—18°.

Wenn also die herausgenommenen Proben in Fehlingscher Lösung stehen blieben, so wurde ihr Reduktionsvermögen nicht verändert. Im Durchschnitt haben sie 4—10 Stunden lang gestanden, bevor die Reduktion in Übereinstimmung mit Bertrands Vorschriften ausgeführt wurde; besonders wurden die Kochzeiten (3 Min.) genau beobachtet. Die Konzentrationen der Ferrisulfat- und Kaliumpermanganatlösungen entsprachen Bertrands Anweisungen. Da die von ihm aufgestellten Tabellen leider nur die Beziehungen zwischen Kupfer und Maltose für jedes ganze mg Maltose angeben, so habe ich durch Interpolation in diesen Tabellen die jedem 0,05 ccm der Kaliumpermanganatlösung entsprechenden Werte berechnet.

Enzym.

Als Material für die Enzymlösungen wurde ein helles Pilsener Malz angewandt, das aus sogenannter zweizeiliger Gerste (aus Schonen) hergestellt war. Dieses Malz wurde zu feinem Mehl gemahlen, wovon 50 g mit 500 ccm destillierten, vollständig gegen Lackmus neutral reagierenden Wassers gemischt und genau eine Stunde lang bei ca. 17° unter wiederholtem Schütteln stehen gelassen wurden. Nach dieser Zeit wurde das Malzschrot durch dünnes, gut gewaschenes Baumwollenzeug abfiltriert. Die Lösung wurde darauf bis zur vollständigen Klarheit filtriert und entweder verdünnt oder unver-

dünnt angewandt, was für jeden besonderen Fall angegeben ist. Die Enzymlösungen reagierten sehr schwach sauer gegen Lackmus. In den meisten Fällen waren 0,2 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge ausreichend, um 100 ccm Diastaselösung zu neutralisieren. Gleichfalls ergaben die Enzymlösungen nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keinen Niederschlag oder Opalisierung mit Silbernitrat, selbst nicht nach Kochen mit verdünnter Salpetersäure.

Substrat.

Für die Stärkelösungen wurde „lösliche Stärke" angewandt, die neutral gegen Lackmus reagierte und gelöst nicht Fehlingsche Lösung reduzierte. Die Lösungen wurden auf folgende Art hergestellt: 10 g Stärke wurden in 50 ccm destillierten Wassers aufgeschlemmt und in kleinen Portionen in einen Kolben, enthaltend 900 ccm kochenden Wassers, gegossen und darauf mit 50 ccm Wasser nachgespült, während das Kochen die ganze Zeit über langsam vor sich ging. Sobald der Inhalt des Kolbens klar wurde, wurde abgekühlt und der Inhalt filtriert, worauf die Lösung 24 Stunden lang stehen blieb und dann wiederum filtriert wurde. Vor der Benutzung der so bereiteten Lösung wurde sie aufgekocht und abgekühlt.

In jedem Versuche wurden 200 ccm Stärkelösung angewandt und zu jeder Serie wurde dieselbe Lösung benutzt, damit die Konzentration der Stärke in den verschiedenen Versuchen die gleiche war.

Saures Phosphat. Als Phosphatzusatz wurde umkrystallisiertes Kaliummonophosphat verwandt, das zu feinem Pulver zerrieben und in einem Trockenschranke bei 60° 6 Stunden lang getrocknet worden war. Es wurde in Lösungen von 200 g pro 1000 ccm Wasser angewandt.

Neutrales Phosphat. Zur Bereitung neutraler Phosphatlösungen wurden gleichfalls 200 g des obengenannten Kaliummonophosphatpulvers benutzt und dabei folgendermaßen verfahren: In einem Maßkolben von 1 l Inhalt wurden 195 g in ca. 750 ccm Wasser gelöst, und darauf wurde mit Kaliumhydroxydlösung (Phenolphthalein als Indikator) bis zur Rotfärbung titriert. Hierauf wurden so viel der übrigen 5 g Phosphat hinzugesetzt, daß die rote Färbung verschwand.

Abwechselnd wurde nun Kaliumhydroxyd und Phosphat hinzugesetzt, bis sämtliche 200 g Phosphat gelöst waren, und hiernach wurde der Kolben bis zur Marke mit Wasser gefüllt. Nach dem letzten Zusatz von Kaliumphosphat wurde keine Kaliumhydroxydlösung hinzugesetzt, weshalb die Lösung farblos blieb, sie reagierte also nicht alkalisch gegen Phenolphthalein.

Die Versuche wurden, wie folgt, angestellt: In Kolben von 300 ccm Inhalt wurden mittels der Pipette 200 ccm Stärkelösung abgelassen, worauf die gewünschte Anzahl ccm Phosphatlösung nebst so vielen ccm Wasser hinzugesetzt wurde, daß das Totalvolumen dieser Mischung für alle Versuche derselben Reihe gleich blieb. Die Kolben wurden hiernach, wohl verkorkt (mit soeben ausgekochten Korken), in ein Thermostat gestellt, in das auch die fertige Enzymlösung gebracht wurde. Nach 30 Min. wurde in vorher bestimmten Zeiten jedem Kolben Enzymlösung mittels der Pipette hinzugeführt. Fünf (zehn) Minuten nach dem Zusatz des Enzyms wurden mittels der Pipette Proben herausgenommen, nachdem die Kolben wohl geschüttelt waren.

Die Konzentration des Enzyms und die Temperatur wurden so gewählt, daß die Reaktionen in beinahe 60 bis 70 Min. beendet waren (um Einwirkung von Bakterien zu verhindern). Gewiß könnte dies auch, und zwar wirkungsvoller, durch Sterilisierung z. B. mit Toluol erreicht werden, aber es war denkbar, daß Toluol, welches gewöhnlich keine Wirkung auf Diastase ausübt, bei Zusatz von Phosphaten eine Wirkung haben konnte.

Alle Versuche sind bei 30° ausgeführt.

Die in den Tabellen angegebenen Werte für das Reduktionsvermögen der Lösungen sind in mg Maltose ausgedrückt. Diese Werte sind für das eigene Reduktionsvermögen der Enzymlösungen korrigiert. Für diese Korrektion ist das Reduktionsvermögen von 10 ccm der unverdünnten Enzymlösungen in der Zeit vor der Beendigung des entsprechenden Versuches zugrunde gelegt worden. Durch Versuche ist nämlich gefunden worden, daß die Enzymlösungen in der Zeit von 30 Min., während der sie sich im Thermostat befanden, ihr Maximalreduktionsvermögen erreichten, und daß dieses 2 bis 3 Stunden lang konstant blieb.

Was die Tabellen betrifft, bemerke ich, daß diese das Resultat einer Versuchsreihe sind, also nicht die Mittelwerte mehrerer Parallelversuche enthalten, denn es erwies sich als vollständig unausführbar, die gleiche Konzentration bei der Herstellung der Enzym- und Stärkelösungen zu erhalten. Alle Versuchsreihen sind jedoch dreimal ausgeführt worden, und die Beziehungen zwischen den Versuchen in den verschiedenen Reihen zeigten gute Übereinstimmung.

Die Spaltungskurve.

Es war natürlich von größter Wichtigkeit, größte Sicherheit darüber zu erhalten, ob die Spaltungskurve durch die einfache logarithmische Formel

$$K = \frac{1}{t} \operatorname{Log} \frac{a}{a-x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

dargestellt wird, oder ob es nicht der Fall war, einen mathematischen Ausdruck dafür zu erhalten. Die verschiedenen Forscher sind nämlich in dieser Hinsicht zu ganz verschiedenen Ergebnissen gekommen. Brown und Glendinning[1]) haben durch Versuche mit Malzdiastase gefunden, daß die Spaltung nicht nach obiger einfachen Formel 1 vor sich geht, sondern besser durch die Formel:

$$K = \frac{1}{t} \operatorname{Log} \frac{a+x}{a-x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

ausgedrückt wird.

Nach Henris Versuchen (*Lois générales de l'action des diastases*, Paris 1902) soll dagegen der Stärkeabbau in Übereinstimmung mit der einfachen logarithmischen Formel erfolgen. Diesen beiden Angaben wird jedoch von Ch. Philoche widersprochen.[2]) Nach diesen folgt die Hydrolyse der Stärke durch Malzdiastase keinem einfachen Gesetze. Im Beginne nimmt die relative Geschwindigkeit ab, bis ungefähr 30 % Maltose gebildet sind, dann bleibt sie konstant, bis daß 90—94 % Stärke umgewandelt sind. Man kann nicht, sagt Philoche, diesen eigentümlichen Verlauf der Hydrolyse irgend einer Veränderung des Enzyms zuschreiben, denn wenn man die Hydrolyse durch Kochen unterbricht und dann wieder

[1]) Journ. Chem. Soc. 81, 388.

[2]) Journ Chim. Phys. 6, 355—423.

durch Zufügen von neuen Mengen Diastase in Gang setzt, so wiederholt sich nicht die charakteristische erste Periode.

Alle diese Versuche sind mit Malzdiastase ausgeführt worden, aber bei ungleichen Temperaturen. Was Brown und Glendinning betrifft, haben sie, wie aus Formel 2 hervorgeht, gefunden, daß die Reaktion schneller verläuft, als die einfache logarithmische Formel angibt. Sie haben indessen, wie Philoche schon zeigte, unter solchen Verhältnissen gearbeitet, daß die Reaktion viel schneller verläuft, nämlich bei hoher Temperatur (51° und 52°) und großer Konzentration der Diastase in einer 3prozent. Stärkelösung. Philoche dagegen hat mit äußerst geringer Enzymkonzentration während einer Versuchsdauer von 8—9 Stunden und bei einer Temperatur von 31,5° in 2prozent. Stärkelösung gearbeitet. Henri arbeitete bei einer Temperatur von 25°.

Henri Van Laer bestätigt dagegen, daß die Spaltung durch die logarithmische Kurve ausgedrückt wird.[1])

Ich habe eine rein graphische Methode, um Werte für *a* zu erhalten, angewandt.

Es erwies sich, daß die Spaltung der Stärke durch Malzdiastase anfangs der einfachen logarithmischen Formel 1 folgt, und dies, als ob nicht die ganze vorhandene Menge Stärke gespalten wird, sondern nur ein Teil davon. Die Reaktion verläuft darnach unendlich langsam.[2])

Dies geht aus den Tabellen I und II, sowie aus der Figur (S. 444) hervor.

Unter der Bezeichnung B sind in den Tabellen zum Vergleich die nach dem experimentell gefundenen Werte von *a* berechneten Konstanten angegeben. Die Werte für *K* sind in diesen Fällen abnehmend, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeiten sollen abnehmend sein. Dies ist übereinstimmend mit Philoches Resultaten (a. a. O.) in dem Sinne, daß die Werte der Konstanten abnehmend sind, aber nicht, wie Philoche gefunden hat, bis 30% Stärke umgewandelt werden; vielmehr habe ich abnehmende Werte in diesem Falle bis zur Um-

[1]) Chem. Centr. 1911, I, S. 1687, 1816.

[2]) Dies muß natürlich als eine Arbeitshypothese aufgefaßt werden, und nicht als unbedingte Feststellung von Tatsachen, besonders da es keinen Beweis dafür gibt, daß die Reaktion unimolekular ist.

Tabelle I.

1 prozent. Stärkelösung. Enzym: 50 ccm verdünnt bis 100 ccm. Totalvolumen 225 ccm, wovon 10 ccm Enzymlösung.

A. Die Konstante a ist graphisch 60 mg groß bestimmt.

Zeit in Minuten	Reduktionsvermögen [1])	$\frac{x}{a}$	$\text{Log}\frac{a}{a-x}$	$K=\frac{1}{t}\text{Log}\frac{a}{a-x}$
10	27,0	0,45	0,25964	0,025964
20	47,1	0,78	0,66756	0,033378
30	54,0	0,90	1,00000	0,033333
40	57,3	0,95	1,34679	0,033669
50	58,3	0,97	1,54770	0,030954

B. Die Konstante a ist experimentell 73,4 mg groß bestimmt.

10	27,0	0,37	0,19918	0,019918
20	47,1	0,64	0,44574	0,022287
30	54,0	0,74	0,57790	0,019263
40	57,3	0,78	0,65887	0,016471
50	58,3	0,80	0,71648	0,014329

Tabelle II.

Die gleichen Versuchsbedingungen wie in Tabelle I mit Zusatz von von 0,44 mg sauren Kaliumphosphates pro 1 ccm der Lösung.

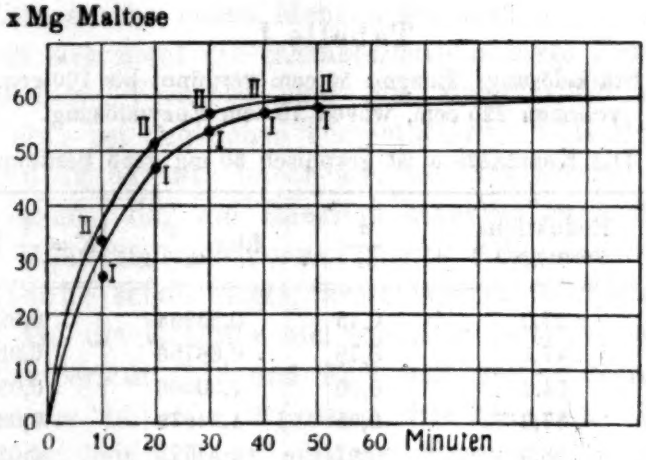
A. Die Konstante a ist graphisch 60 mg groß bestimmt.

Zeit in Minuten	Reduktionsvermögen [1])	$\frac{x}{a}$	$\text{Log}\frac{a}{a-x}$	$K=\frac{1}{t}\text{Log}\frac{a}{a-x}$
10	33,4	0,56	0,35327	0,035327
20	51,7	0,86	0,85907	0,042953
30	56,9	0,95	1,28679	0,042893
40	58,7	0,98	1,66421	0,041605
50	59,2	0,99	1,87506	0,037501

B. Die Konstante a ist experimentell 73,4 mg groß bestimmt.

10	33,4	0,45	0,26364	0,026364
20	51,7	0,70	0,52924	0,026462
30	56,9	0,78	0,64822	0,021607
40	58,7	0,80	0,69838	0,017459
50	59,2	0,81	0,71341	0,014268

[1]) in mg Maltose ausgedrückt.



wandlung von 80—85 % erhalten. Dies Verhalten beruht sicher darauf, daß die Versuchsbedingungen ungleiche waren; ich werde in anderem Zusammenhange weiter unten auf diese Frage zurückkommen.

In jedem Falle muß man in Betracht ziehen, daß die erhaltenen Resultate teilweise von der angewandten Arbeitsmethode, Bestimmung der Variation des Reduktionsvermögens, abhängen. Einige Dextrine besitzen ja auch Reduktionsvermögen und verursachen, daß sämtliche Werte im ersten Teile der Reaktion zu groß werden. Aber da man annehmen muß, daß je nachdem Dextrine gebildet werden, andere in gleicher Menge abgebaut werden, so kann dieser methodische Fehler nur eine allgemeine Erhöhung der Reduktionswerte der Kurve verursachen. Nachdem die Kurve dagegen einen gewissen Punkt erreicht hat, also in dem späteren Teile der Reaktion, so verhindert die entstandene Maltose weiteren Stärkeabbau[1]), zugleich werden die schon entstandenen Dextrine in Maltose übergeführt und verursachen, daß die Reaktion scheinbar langsamer verläuft, weil nur die Änderung des Reduktionsvermögens der Lösung gemessen werden kann. Mit anderen Worten, wenn eine große Menge reduzierender Dextrine in Maltose übergeführt wird, so zeigen die Beobachtungen nur eine kleine Variation im Reduktionsvermögen der Lösung, welches nur dem Übergange einer kleinen Menge Stärke in Maltose entspricht.

---

[1]) Vgl. A. Wohl u. E. Glimm, Biochem. Ztschr. 27, S. 349—375.

Die Werte für K sind in sämtlichen Tabellen mittels Briggscher Logarithmen ausgerechnet worden.

Die Einwirkung des sauren Kaliumphosphats.

H. Euler und B. af Ugglas[1]) haben folgendes gezeigt: Wenn Gerste mit Wasser, das eine Spur Alkaliphosphat enthält, angefeuchtet und dadurch zum Keimen gebracht wird, so ist die diastatische Kraft der aus solcher Gerste hergestellten Diastaselösungen viel größer als die der Enzymlösungen, die ohne Zusatz von Phosphaten hergestellt sind. Ob diese aktivierende Wirkung der Phosphate auf die diastatische Kraft eine Folge der Bildung von einigen Ko-Enzymen oder irgend einer Einwirkung des Phosphates auf die diastatische Spaltung selbst, z. B. durch Bildung von Stärkephosphatkomplexen ist, war nicht festgestellt. Um die Wirkung des sauren Kaliumphosphates zu ermitteln, habe ich die Versuche angestellt, deren Ergebnisse durch die Tabellen III und IV (vgl. auch

Tabelle III.

1 prozent. Stärkelösung. Enzym: 50 ccm verdünnt bis 100 ccm. Totalvolumen 225 ccm, wovon 10 ccm Enzymlösung.

KH_2PO_4 pro ccm in mg	0,0		0,44		0,89		1,33		1,78		2,22	
Zeit in Min.	Rd.-Vm.[2])	10^3 K.	Rd.-Vm.[2])	10^3 K.	Rd.-Vm.[2])	10^3 K.	Rd.-Vm.[2])	10^3 K.	Rd.-Vm.[2])	10^3 K.	Rd.-Vm.[2])	10^3 K.
10	27,0	26,0	33,4	35,3	34,3	36,8	34,3	36,8	34,3	36,8	35,6	39,1
20	47,1	33,4	51,7	42,9	51,2	41,7	52,1	44,0	51,7	42,9	52,1	44,0
30	54,0	33,3	56,9	42,9	56,6	41,6	56,6	41,6	56,6	41,6	56,6	41,6
40	57,3	33,7	58,7	41,6	58,3	38,7	58,3	38,7	58,7	41,6	58,3	38,7
50	58,3	31,0	59,2	37,5	59,2	37,5	58,3	31,0	59,2	37,5	59,6	43,5
	$a = 60$		$a = 60$		$a = 60$		$a = 60$		$a = 60$		$a = 60$	

die Tabellen V und VI)[3]) veranschaulicht werden. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß saures Phosphat eine doppelte Einwirkung auf den Gang der Hydrolyse hat: Teils wird die

[1]) Arkiv för Kemi 3, Nr. 30—34.

[2]) in mg Maltose ausgedrückt.

[3]) In den Tabellen ist unter der Rubrik „KH_2PO_4 in mg pro ccm" in mg die Menge sauren Kaliumphosphats angegeben, die in jedem ccm der Lösung vorhanden war. Die Bezeichnung „+ KOH" gibt an, daß

Tabelle IV.

1 prozent. Stärkelösung. Enzym 50 ccm verdünnt bis 100 ccm. Totalvolumen 225 ccm, wovon 10 ccm Enzymlösung.

KH_2PO_4 in mg pro ccm	0,0		0,89		4,44		8,89	
Zeit in Min.	Red.-verm.[1])	10^3 K.	Red.-verm.[1])	10^3 K.	Red.-verm.[1])	10^3 K.	Red.-verm.[1])	10^3 K.
10	27,9	28,5	34,3	36,8	37,0	41,6	36,1	39,9
20	44,9	32,3	51,2	41,7	51,2	41,7	53,6	48,6
30	51,7	32,1	56,6	41,6	56,6	41,6	56,1	37,2
40	54,5	30,5	57,8	35,9	58,3	38,7	58,7	41,6
50	55,6	27,7	58,7	33,3	59,2	37,5	59,6	43,5
	$a = 58$		$a = 60$		$a = 60$		$a = 60$	

Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnis 4 : 5 erhöht und dies fast unabhängig von der Menge des hinzugesetzten Phosphats teils wird mit steigendem Phosphatgehalt der Teil der Stärke, welche im ersten Teile der Reaktion hydrolysiert wird, vermehrt; d. h. die absolute Menge der entstandenen Maltose wird größer.

Wie schon angegeben (S. 441), hat Philoche gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bis zum Abbau von etwa 30 % Stärke abnimmt, um nachher konstant zu bleiben, während ich nach der von Philoche angewandten Berechnungsmethode abnehmende Geschwindigkeit bis zum Abbau von 80 bis 85 % erhalten habe. Die Erklärung dieser Unterschiede in den Resultaten liegt in den oben gezeigten Verhältnissen. Philoche hat unter solchen Versuchsbedingungen gearbeitet, daß der Teil der Stärke, welcher während des ersten Teiles der Reaktion hydrolysiert wurde, klein war, während diese Stärkemenge in meinen Versuchen groß war. Es ist nämlich klar, daß eine Veränderung der Stärke- und Enzymkonzentrationen bedeutend mehr auf die Menge Maltose, die sich in dem ersten Teile der Reaktion bildet, einwirkt als ein Phosphatzusatz wirken kann. Es geht auch aus den eben angeführten Tabellen hervor, daß die Reaktion bei Phosphatzusatz

---

das Phosphat auf vorher angegebene Weise neutralisiert war. — Die hinzugesetzte Menge „PO_4“ war also unabhängig davon, ob das Salz sauer oder neutral war.

[1]) in mg Maltose ausgedrückt.

in Hinsicht auf ihre Gesetzmäßigkeit vollkommen der phosphatfreien Hydrolyse analog ist.

Es ist also unzweifelhaft, daß ein Zusatz von saurem Phosphat die enzymatische Spaltung beschleunigt. Im Verlaufe meiner Versuche zeigte es sich, daß in den verzuckernden Stärkelösungen eine Trübung entstand, und je schneller diese Trübung auftrat, desto größer war die im ersten Teile der Reaktion gebildete Maltosemenge. Bei Phosphatzusatz entstand also diese Trübung schneller, je größer die Phosphatkonzentration war. Ich habe mich durch wiederholte Versuche davon überzeugt, daß diese Trübung nicht bei Phosphatzusatz zu einfacher Stärkelösung entstand. Eine 1 prozent. Stärkelösung zeigte sich also nach 24 stündiger Einwirkung von 13,33 mg KH_2PO_4 pro ccm vollständig klar. Dagegen erschien diese Trübung, wenn auch in geringerem Grade, ebenfalls in phosphatfreien Enzymstärkelösungen. Diese Trübung stand also in einem bestimmten Zusammenhange mit der Enzymlösung; da es nun fraglich war, ob es die freien H-Ionen waren, die dieselbe durch Koagulieren der in den Enzymlösungen befindlichen Eiweißstoffe verursachten — die Enzymlösungen selbst reagierten, wie schon gesagt, schwach sauer, — so stellte ich die Verzuckerungsversuche in neutralem Medium an.

Die Einwirkungen des neutralen Kaliumphosphats.

Die Enzymlösungen, die bei diesen Versuchen angewandt wurden, wurden mittels Kaliumhydroxydlösung neutralisiert (Lackmus als Indikator). Im übrigen wurden die Versuche auf die gleiche Art wie die mit saurem Phosphate angestellt. Das Resultat ist aus den Tabellen V und VI ersichtlich.

Zum Vergleich stellte ich in jeder Reihe wenigstens einen Versuch mit saurem Phosphate an, und aus ihnen geht hervor, daß die vorausgegangene Neutralisation der Enzymlösungen keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf hatte.

Es zeigte sich bei diesen Versuchen, daß neutrales Phosphat gleich wie saures Phosphat eine doppelte Wirkung auf die Hydrolyse hatte, die teils in einer Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit, teils in einer Verminderung der Stärkemenge, die im ersten Teile der Reaktion hydrolysiert

Tabelle V.

1prozent. Stärkelösung. Enzym: 50 ccm verdünnt bis 100 ccm. Totalvolumen 225 ccm, wovon 10 ccm Enzymlösung.

KH_2PO_4 in mg pro ccm	0,0		0,44		0,44 + KOH		0,89 + KOH		1,33 + KOH		0,44 + KOH + 0,44	
Zeit in Min.	Rdvermögen [1])	10^3 K.	Rdvermögen [1])	10^3 K.	Rdvermögen [1])	10^3 K.	Rdvermögen [1])	10^3 K.	Rdvermögen [1])	10^3 K.	Rdvermögen [1])	10^3 K.
10	27,9	31,6	32,4	38,6	24,8	31,6	23,9	31,8	23,4	31,9	27,9	35,5
20	43,5	35,6	48,9	42,7	35,6	29,4	34,8	30,7	34,3	31,2	41,6	35,8
30	48,0	31,8	52,1	42,6	41,6	29,1	40,8	31,5	39,8	31,2	45,8	35,8
40	50,8	30,7	53,7	40,6	44,9	29,7	43,0	29,6	41,6	28,0	47,6	33,0
50	52,1	29,1	54,5	40,8	46,6	30,7	44,4	29,1	43,9	32,2	48,9	33,2
	$a = 54$		$a = 55$		$a = 48$		$a = 46$		$a = 45$		$a = 50$	

Tabelle VI.

1prozent. Stärkelösung. Enzym: 50 ccm verdünnt bis 100 ccm. Totalvolumen 225 ccm, wovon 10 ccm Enzymlösung.

KH_2PO_4 in mg pro ccm	0,0		13,33		17,78		4,44 + KOH		8,89 + KOH		13,33 + KOH		17,78 + KOH	
Zeit in Min.	Rdvermögen [1])	10^3 K.	Rdvermögen [1])	10^3 K.	Rdvermögen [1])	10^3 K.	Rdvermögen [1])	10^3 K.	Rdvermögen [1])	10^3 K.	Rdvermögen [1])	10^3 K.	Rdvermögen [1])	10^3 K.
10	28,7	29,6	33,4	35,3	36,1	37,4	22,5	22,8	20,7	20,5	22,0	22,2	21,7	21,8
20	46,2	34,6	51,7	42,9	56,1	49,5	35,2	22,2	34,7	21,6	35,2	22,2	35,2	22,2
30	53,6	37,3	56,1	39,6	59,6	44,4	43,5	22,6	43,5	22,6	44,4	23,5	43,5	22,6
40	54,5	30,5	57,8	35,9	60,6	37,9	48,5	23,2	48,9	23,9	48,9	23,9	48,5	23,2
50	56,1	29,9	59,2	37,5	61,9	40,4	52,1	25,5	51,2	23,2	51,7	22,4	52,1	25,5
	$a = 58$		$a = 60$		$a = 62,5$		$a = 55$		$a = 55$		$a = 55$		$a = 55$	

[1]) in mg Maltose ausgedrückt.

wird, bestand. — Neutrales Phosphat wirkt folglich auf die Reaktion der Malzdiastase hemmend.

Eine Trübung entstand auch bei diesen Versuchen, und hier machte ich die Beobachtung, daß diese in einem bestimmten Verhältnis zu der in dem ersten Teile der Reaktion entstandenen Maltosemenge steht, in dem Maße, daß sie kleiner wurde, je später die Trübung eintrat. Diese Trübung kann also nicht auf der Konzentration der H-Ionen beruhen. Da die Erscheinung indessen davon abhängig sein mußte, daß die in den Enzymlösungen befindlichen Eiweißstoffe koaguliert wurden, so scheint mir die am nächsten liegende Erklärung die zu sein, daß diese Koagulierung eintritt, wenn eine gewisse Konzentration der Maltose in der Lösung erreicht ist, oder mit anderen Worten, wenn eine bestimmte Menge der vorhandenen Stärke hydrolysiert ist. Das Ausfallen kann dann darauf beruhen, daß die vorhandenen Elektrolyten, die von der kolloiden Stärke adsorbiert waren, durch die Hydrolyse frei werden und auf die Eiweißstoffe fällend wirken.

Saures und neutrales Phosphat haben also gerade entgegengesetzte Wirkungen auf die Hydrolyse. Daß neutrales Phosphat von wirklich hemmender Natur ist, geht deutlich aus den in Tabelle V unter der Bezeichnung 0,44 + KOH + 0,44 veranschaulichten Versuchen hervor. Bei diesen Versuchen verfuhr ich nämlich so, daß gleiche Mengen[1]) neutralen und sauren Phosphats hinzugesetzt wurden. Es zeigte sich in diesem Falle, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend kleiner als bei einfacher Wirkung von saurem Phosphat war. Wenn neutrales Phosphat nicht hemmende Wirkung hätte, so müßte gewiß bei diesem Versuche die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden wie bei einfacher Einwirkung der gleichen Menge sauren Phosphates.

Es mußte also ein wesentlicher Unterschied in der Wirkungsart des sauren und neutralen Phosphates vorliegen. Es erschien mir möglich, daß dieser Unterschied im Zusammenhange mit den in den Enzymlösungen befindlichen Eiweißstoffen stand. Für den Fall, daß dies wirklich zutrifft, müßte, wenn die in den Enzymlösungen befindlichen Eiweiß-

[1]) d. h. gleich in bezug auf den Gehalt von PO_4.

stoffe ganz oder teilweise entfernt würden, die Wirkung des Phosphates, die auf dem Vorhandensein dieser Stoffe beruhte, aufhören oder vermindert werden. Es galt daher einen Weg zur Entfernung der Eiweißstoffe zu finden, der ohne die Konzentration des Enzymes allzu sehr zu verändern, doch ein schnelles Entfernen dieser Stoffe ermöglichte. Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigte sich nämlich, wie aus später näher beschriebenen Versuchen hervorgeht, auch abhängig von dem Alter des Enzyms.

L. Michaelis und M. Ehrenreich[1]) haben gezeigt, daß Malzdiastase von Kaolin nicht bei neutraler oder alkalischer, wohl aber bei saurer Reaktion adsorbiert wird. Ich benutzte dies Verhalten, um die Konzentration der Eiweißstoffe in den Enzymlösungen auf im folgenden beschriebene Art zu verändern.

Versuche mit kaolinbehandelten Enzymlösungen.

200 ccm der klar filtrierten Enzymlösung wurden mit 50 g wohl ausgewässerten Kaolins genau 10 Minuten lang in einem Mörser gerührt, worauf die Lösung durch Faltenfilter bis zu vollständiger Klarheit filtriert und dann in den Verdünnungen, die in den Tabellen näher angegeben sind, angewandt wurde. Die Ergebnisse der ausgeführten Versuche werden durch die Tabellen VII, VIII und IX dargelegt. Aus ihnen geht her-

Tabelle VII.

1 prozent. Stärkelösung. Enzym: Kaolinbehandelt. Unverdünnt. Totalvolumen 220 ccm, wovon 5 ccm Enzymlösung.

KH_2PO_4 in mg pro ccm	0,0		4,55		8,89		4,55 + KOH		13,33 + KOH	
Zeit in Min.	Rd.-verm.[2])	10^3 K.	Rd.-verm.[2])	10^3 K.	Rd.-verm.[2])	10^3 K.	Rd.-verm.[2])	10^3 K.	Rd.-verm.[2])	10^3 K.
10	26,6	32,0	27,4	32,5	29,8	37,0	8,3	23,3	8,3	23,3
20	40,3	33,7	42,6	37,1	43,5	39,3	11,6	18,8	11,6	18,8
30	46,2	34,2	47,1	34,2	48,5	39,0	13,5	16,3	14,4	18,4
40	47,1	27,9	48,9	30,8	48,9	30,8	15,5	16,2	16,1	17,8
50	48,0	25,6	49,8	27,5	49,8	27,5	17,0	16,5	18,0	20,0
	$a = 51$		$a = 52$		$a = 52$		$a = 20$		$a = 20$	

[1]) Biochem. Ztschr. 10, 299. [2]) in mg Maltose ausgedrückt.

Tabelle VIII.

1 prozent. Stärkelösung. Enzym: Kaolinbehandelt. 25 ccm verdünnt bis 100 ccm. Totalvolumen 220 ccm, wovon 5 ccm Enzymlösung.

KH_2PO_4 in mg pro ccm	0,0		4,55		8,89		13,33		4,55 + KOH		13,33 + KOH	
Zeit in Min.	Red.-Vm.[1])	10^3 K.	Red.-Vm.[1])	10^3 K.	Red.-Vm.[1])	10^3 K.	Red.-Vm.[1])	10^3 K.	Red.-Vm.[1])	10^3 K.	Red.-Vm.[1])	10^3 K.
10	10,7	9,4	14,0	12,8	14,4	13,2	11,6	10,3	9,7	8,4	9,7	8,4
20	21,7	10,4	25,2	13,3	24,2	13,1	25,2	13,3	17,0	8,0	17,0	8,0
30	30,5	11,7	32,9	13,1	33,4	13,5	31,5	13,2	24,2	8,1	22,5	7,6
40	37,0	11,8	39,8	13,9	39,8	13,9	38,9	13,3	28,7	8,0	26,0	7,0
50	41,6	12,2	43,0	13,2	43,5	13,6	44,4	14,3	32,4	7,7	32,4	7,7
	$a = 55$		$a = 55$		$a = 55$		$a = 55$		$a = 55$		$a = 55$	

Tabelle IX.

1 prozent. Stärkelösungen. Enzym: siehe weiter unten. Totalvolumen 230 ccm, wovon 10 ccm Enzymlösung.

A. Enzym: Kaolinbehandelt, 50 ccm verdünnt bis 100 ccm.

KH_2PO_4 in mg pro ccm	0,0		4,35		4,35 + KOH	
Zeit in Minuten	Rdvermögen[1])	10^3 K.	Rdvermögen[1])	10^3 K.	Rdvermögen[1])	10^3 K.
10	19,5	17,8	20,0	17,6	14,0	13,6
20	34,3	19,4	35,6	19,5	26,0	15,0
30	42,1	18,7	46,8	21,9	33,4	14,9
40	49,4	20,7	51,7	21,5	39,4	15,4
50	51,2	18,6	52,7	18,4	43,0	15,2
	$a = 58$		$a = 60$		$a = 52$	

B. Enzym: Nicht mit Kaolin behandelt 50 ccm, verdünnt bis 100 ccm.

10	28,7	29,6	32,4	34,6	21,1	22,6
20	45,3	33,0	50,0	42,8	36,1	25,7
30	52,7	34,6	54,5	37,2	43,0	25,4
40	54,5	30,5	57,3	38,5	48,0	28,3
50	56,1	29,9	58,3	38,5	48,9	24,5
	$a = 58$		$a = 59$		$a = 52$	

vor, daß das saure Kaliumphosphat in diesen Fällen keine so sehr befördernde Wirkung auf den Spaltungsprozeß hat, als wenn die Enzymlösungen zuvor nicht mit Kaolin behandelt

[1]) in mg Maltose ausgedrückt.

sind, während die hemmenden Wirkungen des neutralen Phosphates noch deutlicher hervortreten.

Die fördernde Wirkung des sauren Phosphates dürfte also mit dem Gehalt an den vorhandenen Eiweißstoffen zusammenhängen. Hierdurch erklärt es sich auch, weshalb mehrere Forscher seine Wirkung so ungleich fanden.

Klar ist, daß bei meinen Versuchen nicht die ganze Menge der vorhandenen Eiweißstoffe durch die Kaolinbehandlung fortgeschafft, sondern daß nur die Konzentration dieser Stoffe vermindert wurde. Wenn also dem sauren Phosphate die Gelegenheit zur längeren Einwirkung gegeben wurde, so mußte seine aktivierende Wirkung wieder hervortreten. Dadurch, daß, wie aus der Tabelle VIII hervorgeht, ich die Enzymlösung in großer Verdünnung nahm, setzte ich die Reaktionsgeschwindigkeit herab und die aktivierende Wirkung trat, wie erwartet, ein.

Die Einwirkung der Phosphate auf die Haltbarkeit und diastatische Kraft des Enzymes.

Schon im Anfange meiner Versuche zeigte es sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in hohem Grade von dem Alter der Enzymlösungen abhängt, und ebenso zeigten die vorbereitenden Versuche, daß die Phosphatwirkungen beim Benutzen einer alten Enzymlösung andere waren, als bei der Anwendung einer frisch hergestellten. Eine mit diesem Verhalten im Zusammenhange stehende Frage war die, in welchem Grade ein Phosphatzusatz zur Enzymlösung selbst auf die Haltbarkeit und diastatische Kraft derselben einwirkte. Um diese Frage zu beantworten, stellte ich die Versuche an, deren Ergebnisse aus den Tabellen X und XI hervorgehen.

Die Enzymlösung wurde mit Kaolin auf oben beschriebene Art behandelt, und nach Klarfiltrieren 10 Minuten lang im Thermostat gelassen. Nach dieser Zeit wurden beispielsweise 50 ccm der Enzymlösung mit Wasser bis auf 100 ccm verdünnt, und 50 ccm der Enzymlösung wurden mit 30 ccm Wasser und 10 ccm Phosphatlösung, alles von genau 30°, gemischt. Unmittelbar nach dieser Verdünnung wurden die zur Verzuckerung bestimmten Stärkelösungen auf weiter unten angegebene Art mit Enzymlösungen versetzt, und der Rest der

Tabelle X.

1 prozent. Stärkelösung. Enzym: mit Kaolin behandelt, 50 ccm verdünnt bis 100 ccm. Totalvolumen 220 ccm, wovon 10 ccm Enzymlösung.

A. Frisch hergestellte Enzymlösung.

KH_2PO_4 in mg pro ccm	0,0		1,82 [1]		1,82 [2]	
Zeit in Minuten	Rdvermögen [3]	10^3 K.	Rdvermögen [3]	10^3 K.	Rdvermögen [3]	10^3 K.
5	15,5	33,9	13,5	29,7	15,9	34,9
10	23,4	29,0	23,9	29,9	25,2	32,3
15	30,5	29,2	31,5	30,9	31,5	30,9
20	35,2	28,7	35,2	28,7	33,4	25,8
25	38,0	27,3	38,9	28,9	38,0	27,3
30	39,8	25,6	42,6	31,6	38,9	24,0
40	40,8	21,1	44,4	28,1	41,6	21,9
	$a = 48$		$a = 48$		$a = 48$	
	B. 24 Stunden alte Enzymlösung.					
5	4,5	14,1	9,7	27,3	7,3	20,3
10	—	—	18,0	30,1	13,5	21,2
15	9,1	10,5	23,4	30,4	19,0	22,7
20	12,0	11,1	27,0	30,1	21,7	21,0
25	15,5	12,6	—	—	23,9	19,9
30	19,0	14,5	28,7	23,1	26,0	22,9
40	21,7	13,9	30,5	20,4	29,8	21,4
	$a = 30$		$a = 36$		$a = 35$	

Enzymlösungen wurde wieder in den Thermostat in wohl verschlossenen Flaschen gestellt. Zu jedem Versuche wandte ich 3 Kolben, enthaltend je 200 ccm 1 prozent. Stärkelösung, an.

Kolben Nr. 1 wurde mit 10 ccm Wasser und mit 10 ccm der phosphatfreien Enzymlösung,

Kolben Nr. 2 mit 10 ccm Wasser und 10 ccm der phosphatenthaltenden Enzymlösung,

Kolben Nr. 8 mit 8 ccm Wasser, 2 ccm Phosphatlösung und 10 ccm der phosphatfreien Enzymlösung versetzt.

Durch dieses Verfahren erhielt ich genau gleichen Phosphatgehalt in den beiden letztgenannten Kolben, in denen die

[1]) Das Enzym gemischt mit Phosphat.
[2]) Die Stärkelösung gemischt mit Phosphat.
[3]) in mg Maltose ausgedrückt.

Tabelle XI.

1 prozent. Stärkelösung. Enzym: mit Kaolin behandelt, 50 ccm verdünnt bis 100 ccm. Totalvolumen 220 ccm, wovon 10 ccm Enzymlösung.

A. Frisch hergestellte Enzymlösung.

KH_2PO_4 in mg pro ccm	0,0		1,82 + KOH [1])		1,82 + KOH [2])	
Zeit in Minuten	Rdvermögen [3])	10^3 K.	Rdvermögen [3])	10^3 K.	Rdvermögen [3])	10^3 K.
5	19,0	41,8	12,6	27,1	14,4	31,8
10	28,7	32,0	22,5	28,3	21,7	26,9
15	36,1	30,9	28,7	27,3	29,8	29,1
20	43,5	33,6	34,3	28,4	34,3	28,4
25	45,3	30,1	37,0	26,9	37,0	26,9
30	46,2	26,5	39,8	27,2	39,8	27,2
40	48,0	22,4	43,5	28,2	44,4	31,4
	$a = 55$		$a = 47$		$a = 47$	

B. 24 Stunden alte Enzymlösung.

5	3,6	21,7	11,6	24,6	9,7	24,1
10	8,3	23,3	22,5	28,3	17,0	24,0
15	9,1	17,6	29,8	29,1	23,4	25,5
20	10,1	15,2	36,1	31,2	27,0	24,4
25	12,0	15,9	38,0	28,7	31,5	26,9
30	13,5	16,3	40,8	29,3	34,3	28,2
40	17,0	21,2	40,8	22,0	34,3	21,2
	$a = 20$		$a = 47$		$a = 40$	

Versuchsbedingungen also gleich waren, mit dem Unterschiede, daß die Enzymlösung des einen, die Stärkelösung des anderen mit Phosphat gemischt waren. Nach 24 Stunden wurden die Versuche mit Benutzung der in dem Thermostat bei 30° verwahrten Enzymlösungen auf dieselbe Art wiederholt. Doch wurden die Enzymlösungen 5 Minuten vor ihrer Anwendung geschüttelt.

Wie aus den Tabellen hervorgeht, wird die diastatische Kraft der reinen Enzymlösungen durch 24 stündiges Stehen vermindert. Für die verschiedenen Enzymlösungen sind diese

---

[1]) Das Enzym gemischt mit Phosphat.
[2]) Die Stärkelösung gemischt mit Phosphat.
[3]) in mg Maltose ausgedrückt.

Verminderungen ungleiche; so kann z. B. in einer Lösung mit großer diastatischer Kraft nach 24 Stunden diese so herabgesetzt sein, daß diese absolut kleiner ist, als die diastatische Kraft einer 24 stündigen alten Enzymlösung, die in frisch hergestelltem Zustande eine bedeutend kleinere diastasische Kraft, als die erstgenannte hatte.

Das aktivierende Vermögen des sauren Kaliumphosphates auf eine alte Enzymlösung ist relativ größer, als ihre Wirkung auf eine frisch hergestellte. Bei den von mir am meisten angewandten Enzymkonzentrationen und mit Kaolin behandelten Enzymlösungen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit beim Gebrauche sauren Phosphates und alter Enzymlösung fast verdoppelt.

Wurde die Enzymlösung, mit Phosphat versetzt, aufgehoben, so wurde die Reaktionsgeschwindigkeit beim Anwenden dieser alten Enzymphosphatlösung größer, als beim Anwenden von Phosphatstärkelösung und alter phosphatfreier Enzymlösung. — Saures Phosphat wirkt also konservierend auf Enzymlösungen.

Die Einwirkung neutralen Phosphates auf alte Enzymlösung zeigte sich als von ganz anderer Natur als seine Wirkung auf frisch hergestellte. Auf frische Lösung hat neutrales Phosphat, wie eben gezeigt, rein hemmende Wirkungen, während dasselbe auf alte Enzymlösung aktivierend wirkt. Ebenso wie saures Phosphat wirkt auch neutrales Phosphat konservierend auf Enzymlösungen.

Das Enzym mußte also durch längeres Verwahren in Wasserlösung seine Natur ändern. Man könnte vielleicht annehmen, daß diese Veränderung eine Dissoziation des Enzymes ist. H. Euler und B. af Ugglas fanden bei ihren Versuchen, daß das neutrale Phosphat aktivierend wirkte. Sie haben das Enzym aus sog. Grünmalz bereitet. Ich habe zu meinen Versuchen getrocknetes Malz (sog. Darrmalz) angewandt und habe gefunden, daß neutrales Phosphat eine hemmende Wirkung ausübte. Aber nach längerem Verwahren des Enzymes in Wasserlösung fand ich eine aktivierende Wirkung.

Daß die Phosphateinwirkung auch von der Temperatur abhängt, habe ich durch die in Tabelle XII angeführten Ver-

suche zu zeigen versucht. Ich ließ Phosphat auf das Enzym bei einer höheren, so gewählten Temperatur einwirken, daß das reine Enzym nicht koaguliert wurde, sondern wenn möglich seine diastatische Kraft beibehielt.

Tabelle XII.

1 prozent. Stärkelösung. Enzym: mit Kaolin behandelt, 50 ccm verdünnt bis 100 ccm. Totalvolumen 220 ccm, wovon 10 ccm Enzymlösung.

A. Vor Erwärmen des Enzymes.

KH_2PO_4 in mg pro ccm	0,0		1,82		1,82 + KOH	
Zeit in Minuten	Rdvermögen [1])	10^3 K.	Rdvermögen [1])	10^3 K.	Rdvermögen [1])	10^3 K.
10	20,0	20,6	20,7	21,5	16,6	19,4
20	35,2	23,6	35,2	23,6	26,6	18,7
30	42,6	23,6	42,6	23,6	34,7	20,3
40	46,2	22,3	47,1	23,8	39.8	21,7
50	49,8	24,4	48,9	22,2	43,5	24,6
	$a = 53$		$a = 53$		$a = 46$	
B. Nach Erwärmen des Enzymes mit Phosphat in 30 Min. auf 50°.						
10	20,0	22,1	4,5	22,8	4,1	38,3
20	29,2	19,0	6,3	18,4	4,5	22,3
30	—	—	7,3	15,8	4,9	17,4
40	40,8	18,4	8,3	15,3	5,4	16,0
50	46,2	22,4	9,1	15,2	6,3	24,0
	$a = 50$		$a = 11$		$a = 7$	

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß die Enzymlösungen, die mit Phosphat auf dieselbe Art wie die zu den in den Tabellen X und XI angegebenen Versuchen benutzten Enzymlösungen zubereitet und gemischt waren, 30 Minuten bei 50° in einem Wasserbade erhitzt wurden, worauf sie auf gewöhnliche Art angewandt wurden.

Wie aus den Tabellen hervorgeht, wird die diastatische Kraft durch dies Verfahren vermindert. Bei diesen Versuchen entstand während des Erhitzens eine Trübung in den Enzymlösungen. Die Eiweißstoffe wurden also koaguliert, und es schien, als ob die aktivierende Wirkung des sauren und neu-

[1]) in mg Maltose ausgedrückt.

tralen Phosphates seinen Grund in der Einwirkung der Phosphate auf die in den Enzymlösungen befindlichen Eiweißstoffe hätte.

Zusammenfassung.

Die diastatische Spaltung folgt im ersten Teile der Reaktion der logarithmischen Kurve; und zwar so, als ob nicht die ganze vorhandene Menge, sondern nur ein Teil der Stärke gespalten wird. Die Größe dieses Teiles ist veränderlich mit den Konzentrationen des Substrates des Enzymes, der vorhandenen Elektrolyten und Eiweißstoffe. In ihrem letzteren Teile geht die Reaktion mit äußerst geringer Geschwindigkeit weiter.

Saures Kaliumphosphat übt in den untersuchten Konzentrationen eine aktivierende und konservierende Wirkung auf das Enzym aus.

Neutrales Kaliumphosphat übt unter den eingehaltenen Bedingungen auf frisch hergestellte Malzdiastaselösung eine hemmende Wirkung, auf alte Enzymlösung eine aktivierende Wirkung aus.

Die aktivierenden Wirkungen der Phosphate werden durch die in den Enzymlösungen befindlichen Eiweißstoffe beeinflußt.

Ich spreche Herrn Prof. H. von Euler meinen aufrichtigsten Dank für alle während der Ausführung dieser Arbeit bereitwillig gegebenen Ratschläge und Anweisungen aus.

Organisches Laboratorium der Hochschule in Stockholm.

Über einige Metallsalze und komplexe Metallderivate der Cyancarbonsäure und deren Ester;

von

Lizzie Petterson.

(Erste Mitteilung.)

Die Untersuchungen verschiedener Forscher haben festgestellt, daß gewisse Salze der Amino-,[1]) Hydrazin-[2]) und Sulfid-[3]) Carbonsäuren als „innere Komplexsalze" aufzufassen sind. Es liegt somit nahe, die Frage aufzuwerfen, ob die Fähigkeit, solche Salze zu bilden, ganz allgemein denjenigen substituierten Carbonsäuren zukommt, deren Substituenten in naher Beziehung zu den als Komplexbildner bekannten Stoffen stehen. In erster Linie bieten sich dann die Cyancarbonsäuren dar. Auf Veranlassung des Herrn Dr. Ramberg und unter seiner Leitung habe ich daher eine Untersuchung über die Salze der Cyancarbonsäuren begonnen, deren erste Resultate in den folgenden Zeilen kurz mitgeteilt werden sollen.

A priori waren positive Ergebnisse am ehesten bei denjenigen Metallen zu erwarten, welche eine ausgeprägte Neigung zur Bildung komplexer Cyanide zeigen, z. B. bei Kupfer, Quecksilber, Eisen und Platin. Es hat sich aber herausgestellt, daß die bisher untersuchten Derivate dieser Metalle mit den Cyancarbonsäuren keineswegs vom Typus der inneren Komplexsalze sind, obwohl sie in der Regel nicht zu den normalen Salzen gerechnet werden können.

---

[1]) G. Bruni u. C. Fornaro, Atti. R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13, II, 26; Gazz. chim. 34, 519; Ref. Chem. Centrbl. 1904, II, S. 824; H. Ley, Ztschr. f. Elektrochemie 10, 954 (1904); H. Ley, F. Thomas u. G. Kornagel, Ber. 42, 354 (1909); H. Ley u. K. Ficken, Ber. 45, 377 (1912).

[2]) A. Callegari, Gazz. chim. 36, 63 (1906).

[3]) L. Ramberg, Ztschr. f. anorg. Chemie 50, 439 (1906). Auch die Kupfersalze der Sulfidsäuren zeigen unverkennbare Zeichen von innerer Komplexbildung (Privatmitteilung von Dr. Ramberg).

Die Quecksilberverbindungen zeigten sich zu der großen Gruppe organischer Verbindungen gehörig, in welchen eine gewöhnlich sehr feste Quecksilberkohlenstoffbindung vorhanden ist, und die in den letzten Jahren von L. Pesci, O. Dimroth, K. A. Hofmann, E. Biilmann u. A. näher studiert worden sind. In einer Abhandlung „Quecksilbersalze von Ketonsäuren und Umwandlung derselben in Quecksilberketonsäuren“ [1]) spricht H. Ley beiläufig eine Vermutung aus, daß vielleicht ähnliche quecksilbersubstituierte Verbindungen von u. a. Cyanessigsäure erhalten werden könnten, da aber keine Untersuchungen auf diesem Gebiete erschienen sind, habe ich, als meine Forschungen dahin führten, dasselbe bearbeitet.

Experimentelles.

I.

1. Cuproverbindung, $Cu(OCOCH_2CN)_2 3HOCOCH_2CN, H_2O$.

Beim Verreiben von 1,43 g Kupferoxydul (0,01 Mol.) mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 6,8 g Cyanessigsäure (0,08 Mol.) in der Hitze und unter Luftabschluß wird eine farblose Lösung erhalten, die beim Erkalten zu einem Brei von kleinen, weißen Krystallnadeln erstarrt. Die Krystalle werden abgesaugt, schnell mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute etwa 75 % der theoretischen. Weil die Substanz, wenigstens im feuchten Zustande, sich sehr schnell oxydiert (sie nimmt dabei eine schwach blaugrüne Farbe an), müssen alle Operationen in einer Kohlendioxydatmosphäre vorgenommen werden, wobei man sich zweckmäßig des von Moissan [2]) angegebenen Kunstgriffes bedient, indem man in einem großen, oben offenen Gefäße arbeitet, an dessen Boden ein lebhafter Strom von Kohlendioxyd eingeleitet wird.

0,5149 g gaben 0,0779 g Cu.

0,3469 g verbrauchten 16,39 ccm 0,2010 n-HCl. (Analyse nach Kjeldahl).

---

[1]) Ber. 33, 1010 (1900).

[2]) Ann. Chim. [5] 25, 401 (1882).

0,2130 g gaben 0,2662 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.
0,5478 g gaben 0,0224 g H_2O.

	Ber. für $Cu(OCOCH_2CN)_2, 3\,HOCOCH_2CN, H_2O = 420,7$:	Gef.:
Cu	15,11	15,13 %
N	13,32	13,31 „
C	34,23	34,08 „
H	3,11	3,31 „
H_2O	4,28	4,09 „ .

Bei ziemlich raschem Erhitzen im zugeschmolzen Röhrchen schmilzt die Substanz bei 119°—120° (unkorr.) nach vorhergehender schwacher Grünfärbung. Wenn die Oxydation weiter geht, und die Substanz scharf grün wird, fällt der Schmelzpunkt etwas höher aus (127°). Die Verbindung kann bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus kochendem, luftfreiem und mit Kohlensäure gesättigtem Wasser unverändert erhalten werden.

Die Beständigkeit des Komplexes ist ziemlich gering: durch Chlor-, Brom- und Jodkalium werden die entsprechenden Cuprohalogenide aus der wässerigen Lösung der Verbindung gefällt; die Reaktion ist aber deutlich umkehrbar, denn die Verbindung kann auch durch Erwärmen von Kupferchlorür mit einer konzentrierten Lösung der berechneten Menge Cyanessigsäure gewonnen werden.

2. Ferriverbindung, $Fe_3(OCOCH_2CN)_7(OH)_2, 6\,H_2O$.

Durch Vermischen ziemlich konzentrierter Lösungen von 10,2 g (0,12 Mol.) mit Baryumcarbonat neutralisierter Cyanessigsäure (mit etwa 10 % überschüssiger Cyanessigsäure) und 8,0 g Ferrisulfat (0,02 Mol.) und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Baryumsulfates wird eine tiefrote Lösung erhalten, die beim Stehen im offenen Gefäße gut ausgebildete, tief granatrote, kurz prismatische Krystalle absetzt, welche lufttrocken die oben angegebene Zusammensetzung haben. Pulverförmig braun- bis rotgelb.

0,2647 g gaben 0,0701 g Fe_2O_3.
0,2957 g verbrauchten 22,93 ccm 0,1003 n-HCl.
0,3141 g gaben 0,3259 g CO_2 und 0,0896 g H_2O.

	Ber. für $Fe_3(OCOCH_2CN)_7(OH)_2$, $6H_2O$ = 897,8:	Gef.:
Fe	18,66	18,52 %
N	10,92	10,90 „
C	28,07	28,30 „
H	3,14	3,19 „ .

Die wäßrige Lösung des Salzes zeigt schwach saure Reaktion. Beim Erhitzen der Lösung tritt allmählich Hydrolyse und Ausscheidung von Eisenoxydhydrat ein. Heißer Alkohol löst, jedoch wird die Lösung sehr bald von einem eisenreicheren Zersetzungsprodukt getrübt. Auch in Eisessig, Aceton und Acetylaceton ist die Verbindung löslich. Aus der Acetonlösung kann das Salz unverändert zurückgewonnen werden. Die Acetylacetonlösung scheidet dagegen hochrote Krystalle ab, die keine Stickstoffreaktion zeigen und wahrscheinlich ein Derivat des Lösungsmittels, $Fe[CH(COCH_3)_2]_3$ [1]) sind. Smp. 107° (unkorr.). Ein Versuch, das Molekulargewicht der über Phosphorpentoxyd entwässerten Verbindung in Aceton ebullioskopisch zu bestimmen, scheiterte daran, daß eine klare Lösung nicht erhalten werden konnte, wahrscheinlich wegen Zersetzung beim andauernden Kochen.

Es liegt nahe anzunehmen, daß die Verbindung den Acetoferriverbindungen von Weinland und Gussmann[2]) analog sei, und daß somit ihre Konstitution durch die Formel

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CO_2CH_2CN)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] CO_2CH_2CN, 6H_2O$$

auszudrücken wäre. Es ist mir aber noch nicht gelungen, bündige Beweise für die Richtigkeit dieser Auffassung beizubringen. Jedenfalls ist der Komplex wenig beständig: schon verdünnte Mineralsäuren (Essigsäure dagegen nicht) zerstören momentan die Farbe der wäßrigen Lösung, welche die gewöhnlichen Reaktionen des Ferriions zeigt.

Wiederholte Versuche, ein Ferrosalz der Cyanessigsäure in Substanz darzustellen, hatten bisher keinen Erfolg, weil die Lösung des Salzes außerordentlich oxydabel ist.

---

[1]) G. Urbain, A. Debierne, Compt. rend. 129, 303.

[2]) Ber. 42, 3881 (1909); vgl. auch Werner, das. 41, 3447 (1908).

3. Kobalto-, Cupri- und Silbersalze[1])

von Cyanessigsäure sind auch hergestellt worden (dreiwertiges Kobalt scheint unter Reduktion dieselbe Verbindung wie zweiwertiges Kobalt zu geben) und es kann bereits gesagt werden, daß die beiden erstgenannten in verdünnter Lösung in den Reaktionen überwiegend normal zu sein scheinen, daß das Cuprisalz aber in konzentrierter Lösung smaragdgrün und in fester Form grünspanfarbig ist. Die nähere Beschreibung dieser Verbindungen wird veröffentlicht werden, nachdem gewisse physikalisch-chemische Bestimmungen abgeschlossen sind.

II.

Quecksilberverbindungen.

Durch Verreiben von Quecksilberoxyd mit in wenig Wasser gelöster Cyanessigsäure wurde eine weiße, feinkörnige Verbindung erhalten. Sehr schwer löslich in Wasser, wurde sie dagegen ziemlich glatt von wäßrigen Alkalien aufgenommen, ohne daß dabei Quecksilberoxyd abgeschieden wurde. Sie kann somit kein normales, bzw. basisches Salz sein. Aus diesen Tatsachen nebst dem Analysenresultat geht als wahrscheinlichste Formel

$$\begin{array}{l}\mathrm{HOCOCHCN}\\ \quad\vert\\ \mathrm{HgOH}\end{array}$$

hervor, und Beweise für die Richtigkeit derselben sind erhalten worden, indem es mir gelungen ist, sowohl Salze als auch Ester dieser Verbindung zu erhalten. Die α-Cyanpropionsäure[2]) gab eine analoge Quecksilberverbindung,

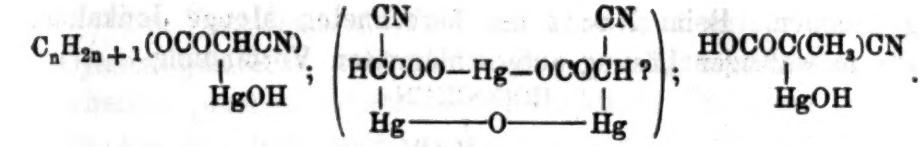
$$\begin{array}{l}\mathrm{HOCOC(CH_3)CN}\\ \quad\vert\\ \mathrm{HgOH}\end{array},$$

und von den Cyancarbonsäuren und deren Ester sind bisher Quecksilberderivate der folgenden Typen erhalten worden:

$$\begin{array}{l}\mathrm{HOCOCHCN}\\ \quad\vert\\ \mathrm{HgOH}\end{array}, \qquad \begin{array}{l}\mathrm{MeOCOCHCN}\\ \quad\vert\\ \mathrm{HgOH}\end{array} \quad \text{und} \quad \mathrm{Me}\left(\begin{array}{l}\mathrm{OCOCHCN}\\ \quad\vert\\ \mathrm{HgOH}\end{array}\right)_2,$$

[1]) Das Cuprisalz, wie auch ein Silbersalz, dessen Eigenschaften von denen meiner Verbindung abweichen, sind schon von Th. Meves (Ann. Chem. 143, 203 u. 204) hergestellt, aber nicht näher untersucht worden.

[2]) Nach der von Ramberg gegebenen Vorschrift (in Studier i Kemisk kinetik Lund 1902, S. 40).



Diese Quecksilberverbindungen sind nach zwei Methoden hergestellt, entweder durch Fällung einer wäßrigen Lösung der Cyancarbonsäuren oder einer Wasser-Alkohollösung der Ester mit Quecksilberacetatlösung oder durch direkte Umsetzung von Quecksilberoxyd mit den Säuren oder deren Salzen. Im letzten Falle wurde die Reaktion durch Schütteln der Mischung in einem Motor beschleunigt. Um die Substanzen vor Einwirkung des Lichts zu schützen, wurde das Gefäß mit schwarzem Glanzpapier umwickelt.

Die meisten Quecksilberverbindungen sind fast unlöslich in Wasser; löslicher sind die Salze. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sind alle Verbindungen unlöslich. Eisessig löst zwar alle Verbindungen mehr oder weniger; aus diesem Lösungsmittel kann man aber kaum erwarten, sie unverändert zurückzuerhalten, da sie acetyliert werden.

Die Verbindungen sind im allgemeinen sehr fein krystallinisch, und mehrere sind hygroskopisch. Zur Analyse dieser Substanzen verfährt man am besten so, daß man von der exsiccatortrockenen Substanz schnell mehrere Proben in vorher tarierte Wägeröhrchen schüttet, die Röhrchen unmittelbar verschließt und sie dann zu den verschiedenen Analysen verwendet. Alle Verbindungen werden beim Erhitzen allmählich zersetzt, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen.

Die Bindung des Quecksilbers am Kohlenstoff ist in alkalischer Lösung sehr stabil. Zu bemerken ist, daß diese Quecksilber-Kohlenstoffbindung auf Kosten des Quecksilbercyanids entstehen kann (näheres unten); jedoch fällt Schwefelwasserstoff Quecksilbersulfid. Chlorwasserstoffsäure löst die Verbindungen auf, wenigstens beim Erwärmen, Alkali fällt aber sofort wieder weiße Niederschläge.

Weil der Essigsäurerest nicht anstelle des Hydroxyls in Fällen, wo Quecksilberacetat als Ausgangsmaterial angewendet wurde, in das Molekül eingetreten ist, wurden einige Versuche, andere Säurereste in die Verbindungen einzuführen, vor-

genommen. Beim Zusatz der berechneten Menge Jodkalium zur in wäßriger Lösung aufgeschlämmten Verbindung

$$\begin{array}{l} HOCOCHCN \\ | \\ HgOH \end{array}$$

trat Zersetzung unter Bildung von Quecksilberjodid ein. Dagegen wurde dieselbe Quecksilberverbindung von wäßriger Rhodankalium- wie auch Cyankaliumlösungen aufgenommen. Beim Zusatz von Essigsäure zu einer Probe der ersten, so erhaltenen Lösung wurde Quecksilberrhodanid niedergeschlagen. Eine zweite Probe dieser Lösung setzte beim Abdunsten an der Luft eine weiße, flockige Fällung ab, die bei der Analyse nur ein At. Quecksilber auf ein At. Stickstoff aufwies, woraus folgt, daß der Rhodanrest in die Verbindung nicht eingetreten ist. Daß dies auch nicht der Cyanrest tut, ging aus einem späteren Versuche mit Quecksilbercyanid hervor. In wässeriger Lösung ist es mir also nicht gelungen, Hydroxyl durch irgend ein anderes Anion zu ersetzen.

1. Oxyquecksilbercyanessigsäure,

$$\begin{array}{l} HOCOCHCN \\ | \\ HgOH \end{array}$$

Beim Behandeln von 3,24 g Quecksilberoxyd (0,015 Mol.) mit einer Lösung von 1,7 g Cyanessigsäure (0,02 Mol.) in 30 ccm Wasser im Schüttelapparat trat Umsetzung sofort ein, und nach zwei Tagen war alles Quecksilberoxyd aufgelöst und das Rohr von einem weißen, krystallinischen Niederschlag erfüllt, der scharf abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Ausbeute 4,40 g, berechnet 4,52 g. Die Verbindung ist in Alkalien unter Salzbildung löslich.

Analyse der lufttrockenen Substanz.

I. 0,2268 g gaben 0,1760 g HgS.
0,5406 g gaben 0,2472 g CO_2 und 0,0468 g H_2O.
II. 0,2109 g gaben 0,1636 g HgS.
0,3746 g verbrauchten 6,37 ccm 0,2010-n-HCl.

Ber. für $\begin{array}{l} HOCOCHCN \\ \vert \\ HgOH \end{array}$ = 301,0:		Gef.: I.	II.
Hg	66,45	66,87	66,84 %
N	4,65	—	4,79 „
C	11,96	12,47	— „
H	1,00	0,97	— „ .

Bei Versuchen, die Verbindung durch direkte Fällung von Cyanessigsäure in wäßriger Lösung mit Quecksilberacetat zu erhalten, wurden freilich weiße, reichliche Fällungen erhalten, sie zeigten aber einen wechselnden, zu hohen Quecksilber- und zu niedrigen Stickstoffgehalt wegen der Beimengung der nächst höheren Quecksilberverbindung der Cyanessigsäure, die unlöslich ist.

2. Salze der Oxyquecksilbercyanessigsäure.

Natriumsalz, $NaOCOCHCN$ / $HgOH$.

Am reinsten wurde diese Verbindung durch Umsatz zwischen 1,7 g (0,02 Mol.) mit Soda neutralisierter Cyanessigsäure und 4,32 g (0,02 Mol.) Quecksilberoxyd in konzentrierter wässeriger Lösung erhalten, da beim Umschütteln eine weiße, etwas klebrige Fällung in guter Ausbeute erhalten wurde, die nach Absaugen und Waschen mit Wasser in dünner Schicht auf porösem Ton gestrichen und dann im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure und etwas Kali getrocknet wurde.

0,1689 g gaben 0,1212 g HgS.
0,4094 g gaben 0,0888 g Na_2SO_4.
0,5208 g verbrauchten 11,20 ccm 0,1417-n-HCl.

Ber. für $NaOCOCHCN$ / $HgOH$ = 323,0:		Gef.:
Hg	61,92	61,83 %
N	4,34	4,27 „
Na	7,12	7,02 „ .

Mit Pottasche statt Soda wurde auf dieselbe Weise die entsprechende Kaliumverbindung als eine weiße Fällung erhalten.

Baryumsalz, $Ba\left(\begin{matrix}OCOCHCN\\ HgOH\end{matrix}\right)_2$.

Diese Verbindung wurde analog der vorhergehenden durch Schütteln von 4,32 g Quecksilberoxyd und 1,7 g mit Baryumcarbonat neutralisierter Cyanessigsäure erhalten. Der Umsatz ging langsamer vor sich, aber nach zwei Wochen war das Rohr von einem weißen, reichlichen Niederschlag erfüllt, der in einem größeren, mit etwas Kali versehenen Exsiccator

filtriert und mehrmals mit warmem, kohlensäurefreiem Wasser gewaschen, auf porösem Ton im Exsiccator getrocknet wurde. Ausbeute 6,30 g, berechnet 7,37 g.

Analyse der vacuumtrockenen Substanz.

0,2419 g gaben 0,1528 g HgS.
0,6670 g verbrauchten 12,91 ccm 0,1417-n-HCl.
0,4676 g gaben 0,1510 g $BaSO_4$.

Ber. für $Ba\left(\begin{matrix}OCOCHCN\\ |\\ HgOH\end{matrix}\right)_2$ = 737,4:

		Gef.:
Hg	54,25	54,42 %
N	3,80	3,84 „
Ba	18,63	19,00 „ .

Wie Barythydrat erzeugt auch Kalkhydrat in Alkalisalzlösungen von Oxyquecksilbercyanessigsäure eine weiße Fällung.

Kaliumsalz, $\begin{matrix}KOCOCHCN\\ |\\ HgOH\end{matrix}$.

Reaktion zwischen Quecksilbercyanid und Kaliumcyanacetat in alkalischer Lösung. Beim Zusatz von 5,04 g fein pulverisiertem Quecksilbercyanid (0,02 Mol.) zu einer Lösung von 1,7 g mit Pottasche neutralisierter Cyanessigsäure in 50 ccm Wasser und Umschütteln wurde eine klare Lösung erhalten, die jedoch beim Zufügen von Kali (3 g in 10 ccm Wasser) augenblicklich einen weißen, flockigen, bald sehr reichlichen Niederschlag gab. Beim Stehen der Lösung im geschlossenen Kolben zeigte sich die Fällung am folgenden Tag deutlich krystallinisch. Nach Absaugen und Waschen mit Alkohol (Wasser trübt das Filtrat) wurde auf porösem Ton wie oben im Exsiccator mit konz. Schwefelsäure und Kali getrocknet.

0,2623 g gaben 0,1786 g HgS.
0,4750 g verbrauchten 10,13 ccm 0,1417-n-HCl.
0,3447 g gaben 0,0892 g K_2SO_4.

Ber. für $\begin{matrix}KOCOCHCN\\ |\\ HgOH\end{matrix}$ = 339,1:

		Gef.:
Hg	58,98	58,67 %
N	4,13	4,23 „
K	11,53	11,61 „ .

Für eine Erklärung dieser eigentümlichen Verhältnisse, daß überhaupt Quecksilbercyanid zersetzt worden ist, und zwar

erst in alkalischer Lösung, liefern die vor einigen Jahren gemachten Studien K. A. Hofmanns und H. Wagners[1]) über das Quecksilbercyanid wertvolle Auskünfte. Diese Forscher haben gezeigt, daß Quecksilbercyanid sofort durch Kalilauge[2]) angegriffen wird unter Bildung komplexer Anlagerungsprodukte, in welchen die Bindung Quecksilber-Cyan in beträchtlichem Maß aufgelockert sein muß, da aus diesen Lösungen Niederschläge[3]) — z. B. Cyansilber mit Silbernitrat — erhalten worden sind mit Reagenzien, die in reinen Quecksilbercyanidlösungen keine Fällungen hervorzurufen im stande sind.

Mit Hinweis auf das soeben Gesagte könnten meine Resultate erklärt werden dadurch, daß 1. anfänglich Kaliumcyanacetat und Quecksilbercyanid in der Lösung unverändert neben einander bestehen bleiben, 2. bei Zusatz von Kalilauge ein komplexes Anlagerungsprodukt gebildet wird, wodurch 3. die Quecksilber-Cyanbindung aufgelockert und die Verbindung

$$\begin{matrix} KOCOCHCN \\ | \\ HgOH \end{matrix}$$

gebildet und gefällt wird.

Für diesen Verlauf spricht auch der Umstand, daß der Niederschlag, einmal gebildet, in Alkohol unlöslich ist, daß aber dasselbe Reagenz in der nicht alkalischen Lösung keine solche Fällung hervorruft.

Beim Durchleiten von Luft durch eine solche, nicht alkalisch gemachte Lösung und dann in eine wäßrige Silbernitratlösung wurde beim Erwärmen der ersten Lösung in der Silbersalzlösung ein weißer Niederschlag von Cyansilber erhalten. — Nach derselben Methode wird mit Soda anstatt Pottasche das analoge Natriumsalz erhalten.

3. Ester der Oxyquecksilbercyanessigsäure.

Äthylester, $C_2H_5.OCOCHCN$
$\quad\quad\quad

alkohol[1]) gelöst (2,4 g, 60 ccm) wurde die Lösung fast momentan getrübt und bald undurchsichtig, indem eine schneeige, krystallinische Fällung entstand, die sofort abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Weniger reine Substanzen wurden erhalten, sowohl wenn die Niederschläge über Nacht in Berührung mit ihren Lösungen gelassen wurden, wie auch bei konzentrierteren Lösungen. Ausbeute 6,42 g, berechnet 6,58 g.

Analyse der vacuumtrockenen Substanz.

0,1985 g gaben 0,1395 g HgS.
0,5604 g verbrauchten 11,99 ccm 0,1417-n-HCl.
0,4203 g gaben 0,2800 g CO_2.

Ber. für $C_2H_5OCOCHCN = 329,1$:

	$C_2H_5OCOCHCN$ (HgOH)	Gef.:
Hg	60,77	60,56 %
N	4,26	4,25 „
C	18,23	18,17 „

Ein Versuch, nach derselben Methode, aber mit der zweifachen Menge Quecksilberacetat noch ein Quecksilber-Atom in das Molekül einzuführen, führte nicht zum Ziel.

Methylester, $CH_3OCOCHCN$ (HgOH).

Dieser Ester wurde analog dem vorhergehenden aus Quecksilberacetatlösung (6 g, 100 ccm Wasser) und Cyanessigsäuremethylester in Methylalkohol gelöst (2,20 g, 60 ccm) als weißer Niederschlag erhalten, der alsbald abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Mikrokrystallinisch. Nach dem Trocknen ein leichtes Pulver. Ausbeute 5,80 g, berechnet 5,94 g.

Analyse der vacuumtrockenen Substanz.

I. 0,1875 g gaben 0,1406 g HgS.
0,5427 g verbrauchten 12,03 ccm 0,1417-n-HCl.

II. 0,2654 g gaben 0,1969 g HgS.

---

[1]) Vergl. W. Schoeller, W. Schrauth und P. Goldackers Methode für Herstellung mercurierter α-Anilidofettsäureester, Ber. 44, 1300 (1911).

	Ber. für $CH_2OCOCHCN$ = 315,1:	Gef.:	
	HgOH	I.	II.
Hg	63,47	64,62	63,93 %
N	4,45	4,40	— „ .

4. Verbindung, auf zwei Mol. Cyanessigsäure drei At. Quecksilber enthaltend.

Durch Fällung einer neutralen Lösung von Quecksilbernitrat mit Ammoniumcyanacetat entsteht nach Meves[1]) ein weißer nicht krystallinischer Niederschlag von basischem cyanessigsaurem Quecksilberoxyd, $[Hg(OCOCH_2CN)_2, 2\,HgO]$. Bei einer Kontrolluntersuchung dieser Verbindung erhielt ich freilich bei Zusatz von Ammoniumcyanacetatlösung (0,02 Mol) zu einer Wasserlösung von Quecksilberacetat (0,03 Mol) eine weiße, flockige Fällung (am zweiten Tag abgesaugt), deren Eigenschaften aber mit der obengenannten Formel wenig übereinstimmten. Ausbeute nahezu quantitativ.

Analyse der vacuumtrockenen Substanz.

0,2606 g gaben 0,2327 g HgS.

0,6381 g verbrauchten 12,25 ccm 0,1423-n-HCl.

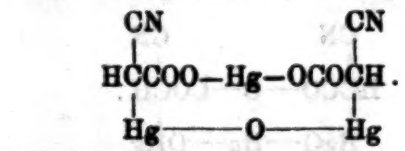
oder Hg = 76,95 % N = 3,83 %.

Die Mevesche Formel fordert

Hg = 74,99 % N = 3,50 %.

Wenn die Substanz überschüssiges Quecksilberoxyd enthielte, müßte wenigstens dieses durch Alkali gefällt werden. Dies ist aber nicht der Fall. Bei Zusatz von Natronlauge zur in Wasser aufgeschlämmten Verbindung, trat Graufärbung ein, aber nicht einmal beim Erwärmen wurde Oxyd abgeschieden. Auch wurde bei Zusatz von Natronlauge zu einer Probe der Verbindung, in warmer, verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, kein Oxyd, sondern ein weißer Niederschlag erhalten.

Als wahrscheinlicher und den Eigenschaften der Substanz besser entsprechend, schlage ich die folgende Formel vor:



Ber. Mol. 782,0

Hg 76,73 %

N 3,58 „ .

[1]) Ann. Chem. 143, 204.

Bei Annahme dieser Formel[1]) ist auch das Carboxylquecksilber stark komplex gebunden, so daß es von Alkalien nicht gefällt wird (vorausgesetzt, daß nicht die Unlöslichkeit der Verbindung selbst die Fällung von Quecksilberoxyd zu verhindern im stande ist).

5. α-Oxyquecksilber-α-cyanpropionsäure,

$$\begin{array}{l} HOCOC(CH_3)CN \\ | \\ HgOH \end{array}$$

Beim Zusatz von 1,98 g α-Cyanpropionsäure (0,02 Mol.) zu einer Lösung von 4,32 g Quecksilberoxyd, in verdünnter, etwas überschüssiger Essigsäure gelöst, wurde ein milchiger, etwas gelblichweißer, krystallinischer Niederschlag erhalten, der scharf abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Das Filtrat schied dann eine weiße Substanz ab (ca. 85 % Ausbeute).

Analyse des lufttrockenen, zuerst entstandenen Niederschlages.

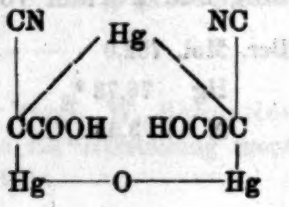
0,3204 g gaben 0,2354 g HgS.
0,3118 g gaben 0,2289 g HgS.
0,4320 g gaben 16,0 ccm N_2 bei 15° und 753 mm.
0,4798 g gaben 0,2747 g CO_2 und 0,0692 g H_2O.

Ber. für $HOCOC(CH_3)CN$ = 315,1:
|
HgOH

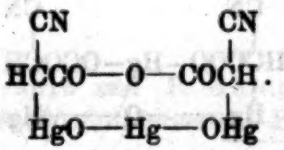
		Gef.:	
Hg	63,47	63,31	63,26 %
N	4,45	4,35	— „
C	15,23	15,61	— „
H	1,59	1,61	— „ .

Wie die erste, oben beschriebene Quecksilberverbindung ist auch diese durch Fällung äußerst schwierig rein zu erhalten, und eine geringe Variation der Versuchsbedingungen verändert schon das Resultat. So zeigte z. B. der aus dem Filtrat entstandene Niederschlag einen höheren Quecksilber-

[1]) Dieselbe prozentische Zusammensetzung haben auch die folgenden Formeln:



und



gehalt. Im allgemeinen werden bessere Werte bei kürzerer Einwirkung und nicht unnötig sauren Lösungen erhalten. Die zu hohen Werte könnten durch partielle Substitution des Carboxylwasserstoffs durch Quecksilber erklärt werden. Auch diese Verbindung ist in Alkalien löslich.

Noch bleibt zu untersuchen übrig, ob Säuren mit tertiär gebundener Cyangruppe komplexe Quecksilberverbindungen zu geben im Stande sind. — Da die Quecksilberverbindungen asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, sind stereoisomere Formen möglich. Bisher habe ich jedoch auf diesem Gebiet keine Untersuchungen vorgenommen.

Ein Platinderivat der Cyanessigsäure habe ich noch nicht erhalten, aber Versuche zeigen, daß irgend eine Umsetzung zwischen Kaliumplatinchlorür und Cyanessigsäure stattfindet. Dagegen sind schon wohldefinierte Platinderivate der Cyanessigsäuremethyl- und Äthylester dargestellt, deren Beschreibung später erfolgen wird.

Aus der Untersuchung geht somit hervor, daß die Cyanessigsäure (bzw. α-Cyanpropionsäure) keine Neigung zur Bildung von inneren Komplexsalzen zeigt (ein näheres Studium des Cuprisalzes der Cyanessigsäure wird dieses Salz vielleicht als ein solches erkennen lassen), daß sie aber mit einwertigem Kupfer und dreiwertigem Eisen, sowie mit zweiwertigem Quecksilber gut charakterisierte komplexe Verbindungen anderer Art gibt. Den Quecksilberverbindungen der Säuren und Salze schließen sich die der Ester an. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Lund, Universitätslaboratorium, September 1912.

Mitteilung aus d. Laboratorium der Universität Gießen
(Prof. Naumann).

Über Fluorescein; [1])

von

Hans von Liebig.

In der Einleitung zu seiner ersten Abhandlung über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols betont A. v. Baeyer[2]) die Notwendigkeit, die „vielen auf diesem Gebiet noch vorhandenen Unklarheiten durch eine systematische Untersuchung zu beseitigen." A. v. Baeyer „hat sich daher dieser, einen großen Aufwand von Zeit und Kraft erheischenden Aufgabe unterzogen in der Hoffnung, dadurch ein sicheres Fundament für den Ausbau der wissenschaftlichen Farbstoffchemie zu gewinnen, welche trotz zahlloser Arbeiten immer noch einen wenig befriedigenden Eindruck macht."

A. v. Baeyer versucht dabei die Beseitigung der Unklarheiten mehr in Forschungen nach der extensiven Seite hin und mit Hilfe der neueren synthetischen Methoden von Grignard u. a. gelingt es ihm in der Tat, die Reihe der bekannten Oxy- und Amidotriphenylmethane, bzw. -carbinole um eine stattliche Anzahl zu vermehren. Eine Ergänzung dieser extensiven Methode nach der intensiven Seite hin dürfte sich immer mehr als notwendig erweisen. Wer einmal danach gestrebt hat, aus den „zahllosen Arbeiten" über Farbstoffe allgemeine Erkenntnisse herauszuschälen, wird das Gefühl der Unsicherheit kennen gelernt haben, das den Suchenden beschleicht, wenn er sich auch nur in die Literatur eines einzigen Körpers dieser Art vertieft. Es ist z. B. wenig tröstlich, im Lehrbuch von V. Meyer und Jacobson[3]) die Versicherung zu finden, die Konstitution des Fluoresceins, über das Forscher wie A. v. Baeyer, O. und E. Fischer, R. und

---

[1]) Eingegangen am 28. September 1912.
[2]) Ann. Chem. 354, 152 (1907).
[3]) Band II, 2, S. 159 (1903).

H. Meyer, Nietzki, Graebe, Hewitt, Herzig, Kehrmann u. a. gearbeitet haben, habe sich vollkommen feststellen lassen, und sich dabei vergeblich nach einer Angabe umschauen zu dürfen, ob nun der Körper der gezeichneten, „vollkommen sicher gestellten" Konstitution eigentlich gelb oder rot sei, was für allgemeinere Betrachtungen doch immerhin von beträchtlicher Wichtigkeit ist; S. 158 des Lehrbuches ist er „gelb gefärbt" und auf S. 171 scheidet er sich „in roten Krusten oder Körnern" aus.

Zu den übrigen Schwierigkeiten auf dem Farbstoffgebiet gesellt sich noch die ganz allgemein verbreitete Anschauung, die Konstitution eines Körpers sei geklärt, sobald es gelungen ist, aus dem von der Natur oder dem Laboratorium gebotenen Material einen Körper der einfachst möglichen Zusammensetzung dargestellt zu haben, die für ihn seiner Entstehung nach wahrscheinlich ist; z. B. zu glauben, weil aus zwei Molekülen Resorcin und einem Molekül Benzoesäure als einfachst mögliches Kondensationsprodukt ein Körper $C_{19}H_{12}O_3$ entstehen kann, man habe nun „das" Resorcinbenzein in Händen, wenn ein nach vielen gewaltsamen Eingriffen erhaltener Farbstoff der Analyse nach diese Zusammensetzung zeigt. So notwendig die Darstellung solcher einfachster Körper ist, so erfordert doch die Auffindung allgemeinerer Erkenntnisse ein Nachgehen aller Formen, welche bei einem chemischen, sei es in der Natur oder im Laboratorium verlaufenden Vorgang entstehen; die Natur arbeitet auf dem Farbstoffgebiet ebenso wie auf allen anderen vermutlich viel mehr mit Brutto- als mit Nettokörpern.

Theoretischer Teil.

1. Abschnitt.

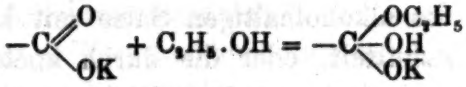
Über Fluorescein.

Durch die Darstellung schön krystallisierter gelber Formen des Fluoresceins, deren Molekulargewichtsbestimmungen in siedendem Aceton einfache Molekulargröße ergaben, ist wohl ziemlich sichergestellt, daß das Fluorescein von einfacher Molekülgröße gelb ist, und es sich bei den roten Formen um polymolekulare Körper wahrscheinlich chinhydronartiger Natur

handelt.[1]) Rätselhaft bleibt noch das Vorhandensein verschiedener monomolekularer Körper; wenn man die in der angeführten Arbeit als α- und γ-Fluorescein bezeichneten gelben Formen wegen ihrer nicht ausgeprägt krystallinischen Form vielleicht noch als Gemische auffassen könnte, so sind doch die als β-Fluorescein und als δ-Fluorescein bezeichneten in Krystallform, Farbe und in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel so scharf unterschieden, daß an ihrer Sonderart ein Zweifel nicht möglich ist. Dieses β-Fluorescein wurde bis jetzt nur auf kaltem Wege gewonnen; man kann es auch aus kochendem Äther in sehr schönen und beständigen ätherhaltigen Krystallen der wasserfreien Form II[2]) gewinnen, wenn man gewöhnliches Fluorescein mit alkoholischer Kalilauge kocht und den mit Essigsäure gefällten Niederschlag mit Äther extrahiert; eine kalte alkalische Lösung gibt nur rotes Fluorescein mit wenig α-Fluorescein gemischt. Da auch Kochen mit alkoholischer Salzsäure zu der β-Form führt, handelt es sich bei dieser Umwandlung offenbar um eine Spaltung von Chinhydronen in ihre Bestandteile. Aus diesen Ätherkrystallen konnte nun auch durch Umkrystallisieren aus kochendem Essigester die lösungsmittelfreie β-Form in schönen gelben Nädelchen erhalten werden. Ätherhaltige Krystalle der β-Form von besonders schöner und großer Ausbildung lassen sich gewinnen, wenn man statt von alkalischen Lösungen oder solchen der Disalze von den Monoalkalisalzen ausgeht. Das Natriumsalz läßt sich aus äthylalkoholischer Natronlauge wegen der Leichtlöslichkeit des Salzes nicht darstellen. Sowohl Mononatrium- wie -kaliumsalz lassen sich aber leicht in schönen, gelbroten Krystallblättchen gewinnen, wenn man den Äthyl- durch Methylalkohol ersetzt. Die Krystalle enthalten ein Molekül Alkohol, das den Salzen einmal die Schwerlöslichkeit in Alkohol, ferner die Beständigkeit — sie sind nicht hygroskopisch wie Salze aus Wasser und trocken nicht empfindlich gegen die Kohlensäure der Luft — und endlich verschiedene Eigenschaften, je nachdem Methyl- oder Äthylalkohol vorliegt, verleiht. Man hat also den Eindruck, als ob es sich um gebun-

[1]) Hans v. Liebig, dies. Journ. [2] 85, 111 (1912).
[2]) Dies. Journ. [2] 85, 260 (1912).

denen Alkohol und nicht um Krystallalkohol handle. Am nächsten läge auch hier die Annahme einer chinhydronartigen Bindung.[1]) Da aber die Phenolsalze der 2, 4-Dioxytriphenylmethancarbonsäure[2]) sich ganz ähnlich verhalten — das Trinatriumsalz der Säure aus Wasser ist sehr hygroskopisch, in Alkohol spielend löslich, und wird von der Kohlensäure der Luft rasch zersetzt, das Salz aus Alkohol ist viel weniger hygroskopisch, zersetzt sich weit langsamer und ist in Alkohol fast unlöslich — und man hier höchstens an eine Anlagerung des Alkohols an den Carboxylsauerstoff



denken könnte, kaum aber an chinhydronartige Bindung, wird die letztere auch für die Fluoresceinsalze fraglich.

Besonders auffällig wird die Alkoholwirkung bei einem Vergleich des alkoholhaltigen Fluoresceinnatriumsalzes mit dem alkoholfreien. Das letztere läßt sich aus dem ersteren durch Erhitzen nicht darstellen. Wenn man aber Fluoresceindinatriumsalz trocken auf 200°—240° erhitzt, so bleibt beim Eintragen des Körpers in Wasser ein braunes, violett glänzendes Pulver aus feinen Nädelchen ungelöst, das nichts anderes als ein alkohol- und wasserfreies Mononatriumsalz des Fluoresceins ist. Dieses Salz hat mit dem methylalkoholhaltigen eine Eigentümlichkeit gemeinsam; es bläht sich beim Glühen in ungewöhnlich starker, an die bekannten Pharaonenschlangen erinnernder Weise auf; aber es ist unlöslich in kaltem Wasser und kochendem Äthylalkohol, während die alkoholhaltigen Salze von kaltem Wasser sofort in freies Fluorescein und Dialkalisalz zerlegt werden, und wenigstens das Mononatriumsalz aus Äthylalkohol überhaupt nicht zur Ausscheidung gebracht werden konnte. Auch durch kalte Mineralsäuren wird das Salz merkwürdigerweise nicht angegriffen, während das alkoholhaltige

[1]) Vgl. H. v. Liebig, Archiv f. ph. Chem. 250, 406 (1912).

[2]) Dies. Journ. [2] 72, 127 (1905). Mein Vorschlag, die Triphenylmethane abkürzend „Tritane" zu nennen und bei den Carbonsäuren das „Carbon" wegzulassen — 2,4-Dioxytritansäure statt 2,4-Dioxytriphenylmethancarbonsäure —, wodurch in den Veröffentlichungen viel Raum erspart und die Verständlichkeit nur erhöht würde, hat leider keinen Anklang gefunden (vgl. auch dies. Journ. [2] 72, 115 und 74, 378 (1906).

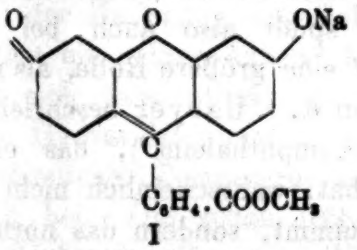
sofort zersetzt wird. Schwierige Benetzbarkeit liegt nicht vor; man kann das Salz auch mit Alkohol anfeuchten und mit Säure behandeln, oder gleichzeitig mit Äther und Säuren schütteln, ohne daß es verändert wird. Diese Widerstandsfähigkeit würde wieder für das Vorhandensein eines leicht reagierenden chinoliden Hydroxyls in den alkoholhaltigen und das Fehlen eines solchen in dem lösungsmittelfreien Salz sprechen. Erst durch kochendes Wasser wird das letztere in freies Fluorescein und Dinatriumsalz zerlegt. Alkalien, auch Soda und Ammoniak, lösen es sofort auch in der Kälte.

Wenn man die alkoholhaltigen Salze mit kaltem Wasser und Äther durchschüttelt, oder die durch kochendes Wasser aus dem alkoholfreien Salz erhaltene Suspension ausäthert, erhält man eine ätherische Lösung von β-Fluorescein und eine wässrige Lösung der Dialkalisalze des Fluoresceins; aus der ätherischen Lösung krystallisiert das β-Fluorescein in besonders gut ausgebildeten Einzelkrystallen aus. Ein eigentümlicher Unterschied zwischen den Mono- und Disalzen besteht insofern, als man die ersteren auch in überschüssigem Alkali lösen kann, ohne nach dem Ansäuern und Ausäthern etwas anderes als die β-Form zu erhalten, während die Disalze in überschüssigem Alkali gelöst, fast nur rotes Fluorescein geben. An sich ist die leichte Zerlegbarkeit der alkoholhaltigen Salze durch kaltes Wasser für ein Carboxylsalz ebenso sonderbar wie die Unempfindlichkeit der alkoholfreien, in denen das Metall gewissermaßen maskiert ist wie die Metalle in komplexen Verbindungen, gegen Säuren; eine laktoide Konstitution ist wegen der Farbe sehr unwahrscheinlich. Eine besonders schwach saure Natur des Carboxyls im Fluorescein anzunehmen, liegt kein Grund vor; die früher z. B. für die Triphenylessigsäuren allgemein angenommene schwache Acidität hat sich für die Oxytriphenylessigsäuren als irrtümlich erwiesen[1]); wo eine solche vorgetäuscht wird, liegen Rückbildungen zu farblosen Laktonen vor.[2]) Ein am Phenyl sitzendes Carboxyl, wie es im Fluorescein vorliegt, sollte eher noch stärker sauer sein als das Carboxyl der Triphenylessigsäuren;

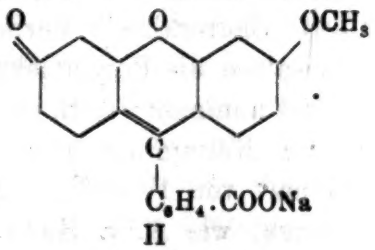
[1]) H. v. Liebig, dies. Journ. [2] 72, 121 (1905); Ann. Chem. 360, 208 (1908).

[2]) H. v. Liebig, dies. Journ. [2] 85, 117 (1912).

es wird ja auch z. B. Fluorescein aus seinen alkalischen Lösungen durch Kohlensäure nicht gefällt. Andererseits ist es allerdings auch merkwürdig, daß beim Eintragen von überschüssigem Fluorescein in alkalische Lösungen die Einwirkung bei der Bildung des Dialkalisalzes stehen bleibt; das Fluoresceincarboxyl vermag also dem Phenolhydroxyl das Metall nicht zu entreißen. Am sonderbarsten ist das Verhalten der Carboxylester des Fluoresceins. Feuerstein und Wallach[1]) geben an, der von ihnen entdeckte Äthylester und der Methylester vom Schmp. 252° werde aus seiner alkalischen Lösung in Form von Alkalisalzen ausgefällt, die also die Formel I besitzen müssen. Wie zu den anderen Äthern und Estern gibt die Dimethylsulfatmethylierung auch zu diesem Ester 252° einen Parallelcarboxylester vom Schmp. 282°. Dieser dunkelrote Ester geht beim Behandeln mit Soda zunächst in ein hellgelbes Natronsalz über, das sich dann allmählich löst. Dieses Salz wird nun allerdings beim Einleiten von Kohlensäure zum größten Teil zerlegt; ein kleinerer Teil wird aber immerhin als Salz ausgefällt, während die Äther mit freiem Carboxyl nach Formel II durch Einleiten von Kohlensäure in ihre alkalischen Lösungen völlig in Freiheit gesetzt werden.



I



II

Das phenolische Hydroxyl in I müßte demnach außergewöhnlich stark sauer sein und das Carboxyl in den Monoäthern II ungewöhnlich schwach sauer. Die erstere Tatsache steht noch in besonderem Widerspruch mit der Anschauung Kehrmanns[2]), wonach das esterifizierte Carboxyl im Fluorescein die Basizität bedeutend erhöhe (gegenüber Mineralsäuren bei der Oxoniumsalzbildung); danach müßte durch ein und denselben Faktor das phenolische Hydroxyl stark sauer

[1]) Ber. 34, 2641 (1901).

[2]) Ber. 42, 872 (1909), vgl. auch H. v. Liebig, dies. Journ. [2] 85, 132 (1912).

und das Brückensauerstoffatom stark basisch werden. Daß solche Beziehungen unwahrscheinlich sind, darauf deutet auch der Vergleich der Verbindungen I und II hin, die beide stark basisch sind und schöne Oxoniumsalze liefern.

Die Oxoniumsalzbildung ermöglichte einen bemerkenswerten Beleg dafür, daß die Farbunterschiede zwischen dem gelbroten, alkoholhaltigen und dem violettroten, alkoholfreien Natriumsalz des Fluoresceins nicht etwa nur auf Krystallisationsunterschieden beruhen. Wenn man nämlich das violette Salz mit 20—25 prozent. Schwefelsäure bis eben zum Kochen erhitzt, verwandelt es sich in ein dunkelrotes, schwefelsaures Salz; kocht man weiter, so erhält man das gewöhnliche hellgelbe Salz. Während zwischen den roten und gelben schwefelsauren Salzen des Resorcinbenzeins[1]) Unterschiede in der Zusammensetzung bestehen, sind hier beide Salze gleich zusammengesetzt. Im Falle des Fluoresceins erfolgt offenbar bei dem Übergang von der roten zur gelben Farbe eine Spaltung, im Fall des Resorcinbenzeins beim Übergang von Gelb zu Rot eine Vereinigung, was im letzteren Fall auch mit den Analysenergebnissen übereinstimmt. Die gelbroten Alkalisalze des Fluoresceins liefern sofort die hellgelben Säuresalze. Vermutlich spielt also auch bei den Alkalisalzen die Polymolekularität eine größere Rolle, als man bis jetzt annimmt; z. B. ist das von A. v. Baeyer beschriebene farblose Kaliumsalz des vic. Orcinphthaleins[2]), das einen K-Gehalt von 13,64 % ergeben hat, wahrscheinlich nicht ein Gemenge, wie A. v. Baeyer annimmt, sondern das normale Salz einer dimolekularen dreibasischen Verbindung (Ber. für $C_{22}H_{14}O_5K_2.C_{22}H_{17}O_6K = 13{,}73\,\%$), ebenso das farbige Salz mit den 3—4 Atomen Kalium; die Angaben sind zu lückenhaft, um nähere Schlüsse ziehen zu können. Es sei mir bei dieser Gelegenheit gestattet, darauf hinzuweisen, daß das von A. v. Baeyer beschriebene, von ihm dimolekular aufgefaßte braune Kondensationsprodukt des 2,4-Dioxytriphenylcarbinols[3]) wahrscheinlich identisch ist mit dem von mir beschriebenen[4])

---

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 279 (1912).
[2]) Ann. Chem. 372, 124 (1910). [3]) Das. 372, 89 (1910).
[4]) Dies. Journ. [2] 74, 384 (1906).

Anhydro-2,4-dioxytriphenylcarbinoläther (brauner Tritanonäther), den ich für tetramolekular halte; v. Baeyers Kohlenstoffbestimmung lieferte eine sehr gut für meinen tetramolekularen Äther (Ber. 85,04; gef. 85,18)[1]), aber recht mäßig auf sein dimolekulares Anhydrid stimmende Zahl (Ber. 86,13); den Wasserstoff fand v. Baeyer für beide Annahmen zu hoch (5,43%), was wohl auf einen Analysenfehler zurückzuführen ist. Der von ihm etwas niedriger gefundene Schmelzpunkt (264° statt 273°) beruht wohl auf nicht völliger Reinheit oder sehr langsamem Erhitzen der Substanz. Auch die von Kehrmann erhaltenen tieffarbigen Kondensationsprodukte des Toluhydrochinonbenzeins und -phthaleins[2]) gehören sicher in diese von mir zuerst näher untersuchte Klasse polymolekularer Äther.[3]) Während bei diesen Körpern außer dem Carbinolhydroxyl nur phenolische, bzw. chinolide Hydroxyle für die Verknüpfung der Moleküle in Betracht kommen, ist bei carboxylhaltigen Körpern wie dem Fluorescein wohl auch an lactid- oder halblactidartige Beteiligung des Carboxyls in den polymolekularen Formen zu denken.

Das gelbrote Fluoresceinmononatriumsalz ermöglichte auch die Darstellung eines krystallisierten roten Fluoresceinhydrats. Bei der Zerlegung des Salzes mit kaltem Wasser wird zunächst ein gelber, äußerst feinpulveriger Niederschlag gebildet, der sich dann allmählich in feine rote Nädelchen umlagert. Das Hydrat ist ziemlich unbeständig und verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur an Gewicht, behält aber die Nadelform bei. Die schon früher[4]) beschriebene Fluoresceinform der blaßroten glänzenden Nädelchen ist die Hydratform, dort erhalten durch Zerlegung des Ammoniumsalzes.

---

[1]) Die erste Annahme, der Körper enthalte noch eine Acetylgruppe hat sich als irrtümlich erwiesen; er besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der rote Tritanonäther, $C_{76}H_{48}O_7$ (C 85,04%, H 4,66%; gef. 85,05; 85,15; 4,55; 4,50). Wenn die Körper identisch sind, wäre meine Annahme einer 2,6-Stellung der Hydroxylgruppen zu gunsten der 2,4-Stellung aufzugeben.

[2]) Ann. Chem. **372**, 335 u. 343 (1910).

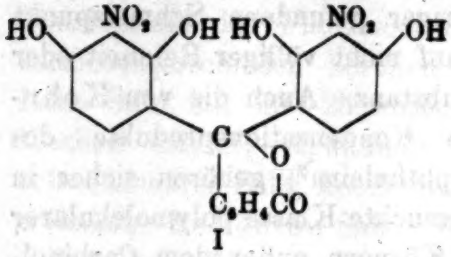
[3]) Dies. Journ. [2] **74**, 345 (1906).

[4]) Dies. Journ. [2] **85**, 263 (1912).

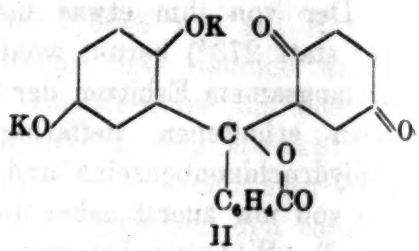
2. Abschnitt.

Über 3,3′ oder 4,5-Dinitrofluorescein.

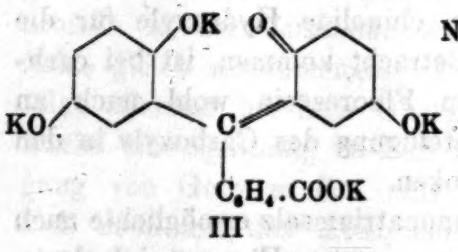
Hewitt und Perkins[1]) lassen die Hydratbildung des Fluoresceins und seiner Abkömmlinge durch Spaltung des Pyronringes vor sich gehen und schreiben demgemäß dem 4,5-Dinitrofluoresceinhydrat die Formel I zu:



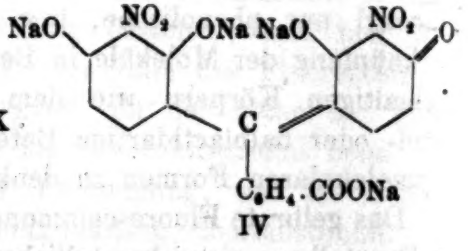
I



II



III



IV

In den Salzen mit 4 Atomen Metall lassen sie jedoch 2 Atome nicht an phenolische Hydroxyle, sondern an die Nitrogruppen treten. Den blauen Salzen des Hydrochinonphthaleins gab ich die Formel II, nahm also Beteiligung der Ringhydroxyle an der Salz- und an der Farbbildung an.[2]) A. v. Baeyer[3]) zog für das Hydrochinonphthaleinsalz eine o-chinoide Formel III vor, die in dieser Form (mit 4 Metallatomen) sicher falsch ist[4]), und läßt für die Salze des 4,5-Dinitrofluoresceins die Entscheidung zwischen den Formeln IV mit p-chinoider oder einer der Formel III entsprechenden Konstitution mit o-chinoider Bindung dahingestellt.[5]) In seiner ersten Abhandlung[6]) schrieb A. v. Baeyer folgendes: „es scheidet sich beim Kochen damit (mit verdünnter alkoholischer Lauge) ein krystallinischer, intensiv blauer Körper aus, der

---

[1]) Journ. chem. Soc. 77, 1324 (1900).
[2]) Ann. Chem. 360, 165 (1908). [3]) Das. 372, 134 (1910).
[4]) H. v. Liebig, dies. Journ. [2] 85, 118 (1912).
[5]) Ann. Chem. 372, 113 (1910). [6]) Das. 183, 1 (1876).

in Wasser leicht löslich ist und wahrscheinlich aus dem Kalisalz des Hydrats besteht."

Isoliert, analysiert und beschrieben hat A. v. Baeyer das Salz weiter nicht. Dagegen schreibt er in seiner letzten Abhandlung:[1]) „24 Jahre später haben Hewitt und Perkins meine Versuche wiederholt und ihre Richtigkeit bestätigt. Sie analysierten aber auch das von mir dargestellte blaue Natronsalz und fanden dafür die Zusammensetzung $C_{20}H_8(NO_2)_2Na_4O_6$." Nun haben zwar Hewitt und Perkins erstens nicht das von A. v. Baeyer erwähnte Kalisalz, sondern ein Natronsalz dargestellt; zweitens haben Hewitt und Perkins das Salz auf etwas andere Weise erhalten (mit Natriumäthylat und absolutem Alkohol), und endlich ist das von Hewitt und Perkins erhaltene Tetranatriumsalz nicht blau, sondern rot; es löst sich allerdings blau in Wasser, das bedeutet aber für die Frage, welches Salz nun eigentlich in der blauen Lösung enthalten ist, nicht allzuviel, da die Änderung der Farbe von rot in blau eher auf eine Hydrolyse hindeuten würde. Tatsächlich läßt sich aber das blaue Kalisalz A. v. Baeyers leicht gewinnen; es besitzt die dem Natronsalz entsprechende Zusammensetzung plus ein Molekül Alkohol. Ob das Salz Hewitts und Perkins Alkohol enthält, läßt sich der Analyse nicht mit Sicherheit entnehmen; ist es nicht der Fall, so würde hier wieder ein Beispiel der merkwürdigen Wirkungen derartigen „Krystallalkohols" vorliegen (vgl. S. 475). Das blaue Salz löst sich in Wasser mit gleicher Farbe. Bei fortschreitender Verdünnung wird die Lösung zunächst rotviolett dann weinrot, dann hellrot. Fügt man zu der hellroten Lösung Alkali, so wird die Lösung wieder blau, und bleibt nun auch bei weiterem Verdünnen blau bis blauviolett.

Bei längerem Stehen wird die blaue Lösung des reinen Salzes allmählich dunkelweinrot; dabei wird ein Zustand durchschritten, in dem die Lösung in dicker Schicht noch weinrot, in dünner Schicht olivgrün ist; in diesem Zustand erscheint bei starker Verdünnung auch die dicke Schicht olivgrün. Im dunkelweinroten Zustand scheint bereits eine Änderung der Struktur eingetreten zu sein; die Lösung wird

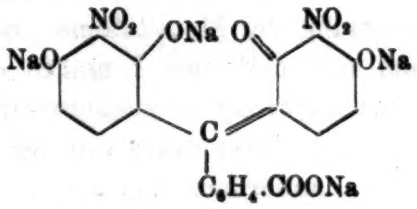
[1]) Ann. Chem. 372, 110 (1910).

nun nämlich beim Verdünnen nicht mehr hellrot, sondern bräunlich gelb; die olivgrüne Farbe ist also offenbar eine Mischfarbe zwischen unverändertem Blau und dem neuen Gelb. Immerhin werden die Lösungen auch in diesem bräunlich gelben Zustand auf Zusatz von Soda oder Ammoniak noch blau. Läßt man jedoch die durch Verdünnen einer frischen Lösung hellrot, oder die durch Verdünnen einer älteren weinroten bräunlich gelb gewordene Lösung längere Zeit stehen, so nehmen die Lösungen eine goldgelbe bis gelbe Färbung an, die nun auf Zusatz von Soda oder Ammoniak beständig ist. Dagegen werden die Lösungen auf Zusatz von Natron- oder Kalilauge auch jetzt noch blau bis violett; die Schnelligkeit des Umschlags hängt dabei von der Konzentration ab; je verdünnter die Lösung, desto langsamer erfolgt der Umschlag.

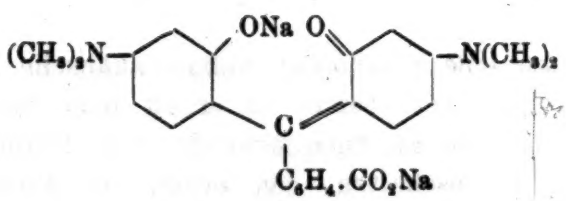
Die ganzen Erscheinungen erklären sich befriedigend mit der Annahme, in der Lösung des ursprünglichen blauen Salzes erfolge zunächst einmal beim Verdünnen mit Wasser eine hydrolytische Abspaltung der an den Brückenhydroxylen sitzenden Alkaliatome; dabei bleibt ein Di- oder Monoalkalisalz in Lösung, das rot gefärbt ist wie auch das freie Dinitrofluoresceinhydrat selbst; das Salz enthält noch die freien Brückenhydroxyle des Hydrats; denn es färbt sich auf Zusatz von Soda oder Ammoniak noch blau. Bei längerem Stehen schließen sich die Brückenhydroxyle wieder zur Brücke, und die nun übrigen Salze mit der geschlossenen Brücke sind braungelb bis gelb und werden durch Soda und Ammoniak nicht mehr blau gefärbt, weil diese Alkalien die Brücke nicht zu öffnen vermögen; wir haben also in ihnen, wenigstens im vorliegenden Fall, ein Reagenz auf offene und geschlossene Brücken. Fixes Alkali öffnet die Brücke wieder und färbt blau. Dem entspricht auch das Verhalten des Dinitrofluoresceinhydrats mit der offenen und des Dinitrofluoresceins selbst mit der geschlossenen Brücke; ersteres färbt sich mit Soda oder Ammoniak sofort blau, letzteres nicht. Auch auf starke Schwefelsäure geworfen, färbt sich das Hydrat fast blauschwarz, das Dinitrofluorescein nur braungelb; die Schwefelsäure färbt sich im ersteren Fall permanganatähnlich, im zweiten gelb. Es kann dies als Bestätigung meiner An-

sicht[1]) gelten, wonach auch die Oxoniumsalzbildung mit einer Brückenspaltung verbunden ist. A. v. Baeyer[2]) erklärt die leichte Rückbildung solcher ebenso leicht spaltbarer Pyronringe für eine sehr merkwürdige Erscheinung; meine Spannungshypothese[3]) dürfte dafür aber eine einfache Erklärung geben.

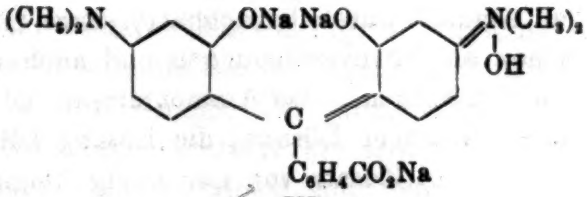
A. v. Baeyer zieht für die blauen Salze eine o-chinoide Formel vor I,



I



II



III

weil auch Rhodamin ein blaues Salz gibt, und Rhodamin nach der Sprengung der Sauerstoffbrücke nur eine o-chinoide II und keine p-chinoide Gruppe zu erzeugen vermöchte. v. Baeyer hält also offenbar eine p-chinoide Formel III für ausgeschlossen; der Entscheid ließ sich durch eine Analyse des Salzes treffen. Beim Dinitrofluorescein spricht das Verhalten der blauen Lösung gegen überschüssiges Dinitrofluorescein vielleicht mehr für die p-chinoide Formulierung, ohne indessen die o-chinoide auszuschließen. Überschüssiges Dinitrofluorescein nimmt dem

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 126 (1912).

[2]) Ann. Chem. 372, 184 (1910).

[3]) Dies. Journ. [2] 74, 377 (1906); das. 76, 280 (1907); Ann. Chem. 360, 161 (1908).

Tetrakaliumsalz nämlich zwei Metallatome weg. Das zurückbleibende, schön krystallisierende Dikaliumsalz ist rot, löst sich in Wasser mit roter Farbe, und die Lösung wird auf Zusatz von Soda oder Ammoniak nicht blau; die Brücke ist hier also offenbar geschlossen. Nun setzt die Umwandlung des blauen Salzes in das rote nach der p-Formel IV (S. 480) nur die Wegnahme der an den Brückenhydroxylen sitzenden beiden Alkaliatome voraus, die, wie wir gesehen haben, ohnehin schon zur Abwerfung der Metallatome (hydrolytische Spaltung) neigen; nach der o-Formel I müßte dagegen von den beiden äußeren Phenolhydroxylen zunächst das am chinoiden Kern sitzende, also das stärkst saure von den drei Hydroxylen, das Metall abgeben, außerdem das eine innere, und dann müßte noch die Umlagerung aus der o- in die p-Form erfolgen.

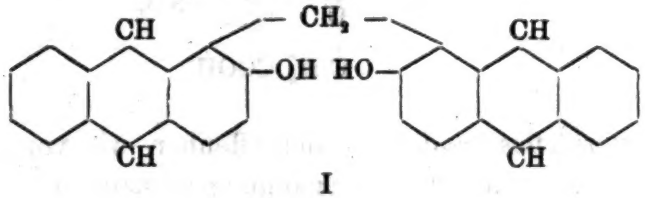
Läßt man eine alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Dinitrofluoresceins verdunsten, so erhält man das dem eben genannten Dikaliumsalz entsprechende rote Diammoniumsalz von gleichen Eigenschaften, das wegen der Ammoniumsalzbildung am phenolischen Hydroxyl bemerkenswert ist; diese Steigerung der Acidität durch benachbarte saure Gruppen ist des öfteren schon an Nitroverbindungen und auch an Sulfonsäuren[1]) beobachtet worden. Das Ammoniumsalz ist auffallend beständig auch in wäßriger Lösung; die Lösung hält sich unverändert, während bei Zusatz von nur wenig überschüssigem Ammoniak das Salz in die Reverdinsche Acridinverbindung[2]) übergeht; es scheint also die Hydrolyse des reinen Ammoniumsalzes in wäßriger Lösung eine verschwindend geringe zu sein. Das echte Ammoniumsalz und das Salz der Reverdinschen Verbindung lassen sich leicht unterscheiden, weil ersteres mit fixen Alkalien sich blau färbt, letzteres nicht.

Bei der Bildung der Reverdinschen Verbindung wird der Brückensauerstoff durch die Iminogruppe ersetzt. Dieser schon in ganz verdünnter Lösung vor sich gehende Ersatz ist merkwürdig, ist aber schon wiederholt beobachtet worden. A. v. Baeyer hat ziemlich verwickelte Annahmen zur Er-

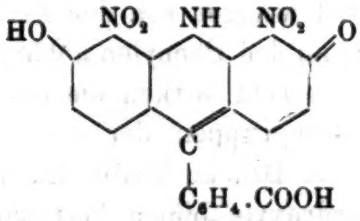
---

[1]) H. v. Liebig, Ann. Chem. 360, 246 (1908).
[2]) Ber. 30, 333 (1897).

klärung desselben Vorgangs bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dimethylpyronoxoniumsalze[1]) gemacht; der Vorgang hat aber mit den Oxoniumsalzen selbst offenbar nichts zu tun, da das Ammoniak, wie der Fall des Dinitrofluoresceins zeigt, auf die „Basen" genau so wirkt wie auf die Salze. Ullmann und Urmenyi[2]) haben kürzlich denselben Vorgang an dem Dioxydianthracylmethan I beobachtet.



I



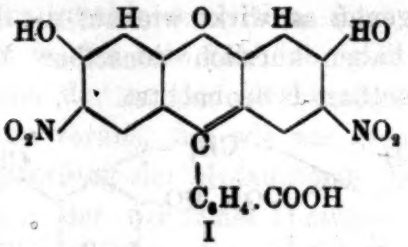
II

Übrigens bedürfen die Verhältnisse beim Dinitrofluorescein noch der weiteren Aufklärung; Reverdins Analyse der freien Säure II stimmte seiner Angabe nach nicht; einem von ihm ohne weitere Angabe des eingeschlagenen Weges dargestellten Natronsalz schreibt er normale Zusammensetzung zu. Ich habe zum Vergleich mit dem Ammoniumsalz des Dinitrofluoresceins vorläufig nur das Ammoniumsalz der Reverdinschen Säure hergestellt, das aber auf 2 Moleküle Säure drei Ammoniumgruppen enthält, also nicht normal zusammengesetzt ist.

Auffällig ist auch, daß der Körper mit Alkalien keine blauen Salze mehr liefert. Als Grund für die gleiche Erscheinung beim Tetranitrofluorescein gibt A. v. Baeyer an, die Nitrogruppen verhinderten die Bildung eines Methylenchinons; dieser Grund trifft für die Acridinverbindung natürlich nicht zu; es ist aber auch für das Tetranitrofluorescein nicht einzusehen, worin eigentlich die Verhinderung bestehen soll. Ich

[1]) Ann. Chem. 384, 208 (1911).
[2]) Ber. 45, 2259 (1912).

habe zum Vergleich das noch unbekannte isomere 2, 7-Dinitrofluorescein I dargestellt; dieses 2, 7-Dinitrofluorescein, dessen alkalische Lösungen in der Farbe dem Eosin gleichen, gibt ebenfalls nur gelbe und rote Salze. Bei allen Reaktionen des



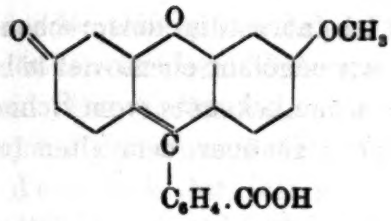
I

Brückensauerstoffes handelt es sich offenbar, wie von mir stets hervorgehoben wurde, nur um Spannungsverhältnisse im Pyronring, die ihrerseits viel weniger von der Art der Substituenten als von ihrer Stellung an den Phenylen abhängen. Im Baeyerschen 4, 5-Dinitrofluorescein wirken die der Brücke unmittelbar benachbarten Nitrogruppen der nach innen gerichteten Spannung entgegen; die Brücke bleibt daher leicht offen und die freien Brückenhydroxyle bilden beständige Salze; in der 2, 7-Stellung ist der Einfluß der Nitrogruppen schwächer, vielleicht sogar entgegengesetzt, und der Körper verhält sich wie das nichtsubstituierte Fluorescein.

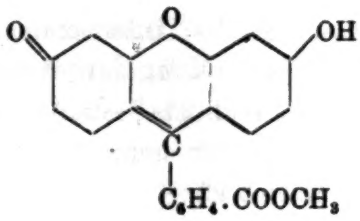
3. Abschnitt.

Fluoresceinäther.

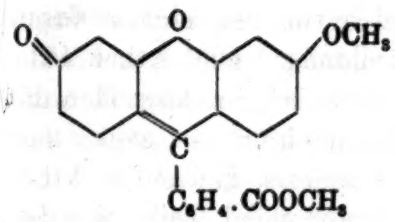
Am glänzendsten schien sich die allgemein angenommene Konstitution des Fluoresceins beim Studium der Alkylester und -Äther zu bewähren; die Abhandlungen darüber in den Lehrbüchern und Zeitschriften geben ein vollkommen klares und überzeugendes Bild. In der Laktonform kamen dem Fluorescein zwei freie phenolische Hydroxyle zu; in der chinoiden ein freies phenolisches und das Carboxylhydroxyl. Dementsprechend mußte es zwei farbige Monoalkyl- I und II, eine farbige Dialkyl- III, eine farblose Monoalkyl- IV und eine farblose Dialkylverbindung V geben. Wenn eine farblose Monoalkylverbindung IV nicht erhalten werden konnte, so war das bei der hier gegebenen leichten Möglichkeit der chinoiden Umlagerung sehr begreiflich; dafür stimmte das Vorhandensein einer farblosen Dimethylverbindung V vom



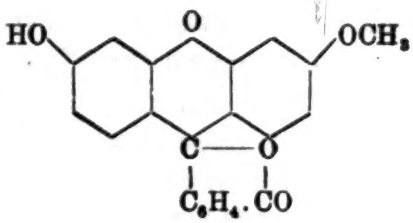
I



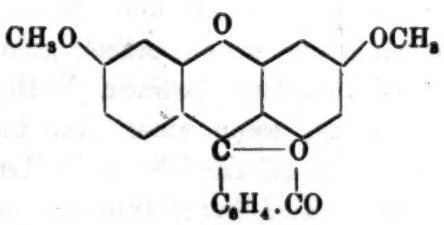
II



III



IV



V

Schmp. 197°, einer farbigen Dimethylverbindung III vom Schmp. 208°, einer schwach farbigen, schwer verseifbaren Monomethylverbindung vom Schmp. 262° (Phenoläther I) und einer stark farbigen, leicht verseifbaren Monomethylverbindung II vom Schmp. 252° (Carboxylester) um so besser mit den Forderungen der theoretischen Formel.

Soweit war alles in schönster Ordnung, bis Kehrmann[1]) durch Methylierung in saurer Lösung eine farbige Dimethylverbindung erhielt, die ihrem Schmelzpunkt (176°) und ihren Eigenschaften nach mit der schon bekannten nicht identisch sein konnte. Kehrmann selbst scheint diesem Widerspruch keine Bedeutung beigelegt zu haben; wenigstens erwähnt er nichts davon. Ich machte darauf aufmerksam[2]), als es mir gelang, einen zweiten farblosen Dimethyläther (vom Schmp. 255°)

---

[1]) Ber. 42, 877 (1909).
[2]) Dies. Journ. [2] 85, 123 (1912).

aufzufinden.[1]) Inzwischen habe ich auch die entsprechende Diäthylverbindung dargestellt, die um ungefähr ebensoviel höher schmilzt (bei 234°—235°) als die schon bekannte (vom Schmp. 181°) wie der neue Dimethyläther gegenüber dem alten (um 57° bzw. 53°).

Wie der Dimethyläther, entspricht auch der neue Diäthyläther im allgemeinen in seinem chemischen Verhalten dem schon bekannten; er unterscheidet sich von ihm einmal durch seine Unfähigkeit zur Oxoniumsalzbildung. Die Äther 181° und 197° — der Kürze halber bezeichne ich im folgenden die Äther und Ester nach ihren Schmelzpunkten — geben mit 25—30prozent. wässeriger Salzsäure Chloride, die neuen Äther 234° und 255° nicht. Ein zweiter Unterschied ergibt sich bei der Reduktion; die Äther 181° und 197° lassen sich in saurer Lösung reduzieren, die Äther 234° und 255° nicht. In beiden Dingen verhalten sich die neuen Äther „normaler" als die alten; im allgemeinen liefern farblose Verbindungen selten Oxoniumsalze, besonders, wenn einer chinoiden Umlagerung wie im vorliegenden Fall (Formel V) eine Laktongruppe im Weg steht; und ferner wird bei Laktonen der aromatischen Reihe die Laktongruppe durch Reduktionsmittel in saurer Lösung gewöhnlich nicht angegriffen; das 2,4-Dioxytriphenylmethancarbonsäurelakton[2]) z. B. wird in Eisessiglösung von Zinkstaub auch nicht spurenweise reduziert.

Diese glatte Reduzierbarkeit zeigte allerdings auch eine farblose Methylverbindung, der man ohne die vorherigen Erfahrungen ohne Zweifel die Konstitution des noch ausstehenden farblosen Laktons IV zuschreiben würde. O. Fischer und Hepp[3]) haben durch Verseifen des farbigen Dimethyläthers 208° mit wässeriger Natronlauge den oben schon erwähnten schwach farbigen Monomethyläther I vom Schmp. 262° erhalten; einen in seinen Eigenschaften ganz entsprechenden Äther von etwas höherem Schmp. (265°) erhielt ich bei der Verarbeitung des bei der Methylierung nach O. Fischer und Hepp entstehenden alkalilöslichen Teiles.[4]) Dagegen wurde

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 276 (1912).
[2]) Das. 72, 105 (1905).
[3]) Ber. 28, 397 (1895).
[4]) Dies. Journ. [2] 85, 275 (1912).

bei der Verseifung des Äthers 208° mit alkoholischem Kali eine völlig farblose Verbindung vom Schmp. 256—257° erhalten. Die Verbindung verhält sich Alkalien gegenüber entsprechend der Formel IV; während 262° sich sofort in Soda und Ammoniak löst, löst sich 256° langsam in Soda mit hellgelber Farbe, die allmählich goldgelb wird, etwas schneller in Ammoniak mit goldgelber Farbe, rasch in Natronlauge mit goldgelber Farbe. Die goldgelbe Farbe der Soda- und Ammoniaklösung hält tagelang an; die der Natronlösung ist nach einigen Stunden in ein tiefes Braunrot übergegangen. Bei mehrwöchentlichem Stehen wird die Ammoniaklösung schmutzig trübe und scheidet schimmernde Blättchen aus, die noch nicht untersucht sind. Übersättigt man die Natronlösung mit überschüssigem Lakton, so bleibt ein rotes Mononatriumsalz in Lösung. Bei der Reduktion liefert das Lakton ein bei 205° scharf schmelzendes Produkt, das aus Benzol mit Benzol krystallisiert, das Benzol aber schon auf dem Wasserbad abgibt, und aus Alkohol leicht umkrystallisierbar ist. Beide Eigenschaften kommen allen Fluorescinäthern zu, in denen die Carboxylgruppe durch Laktonbildung oder durch Alkylesterbildung festgelegt ist, dem Trimethyläther, den Dimethyläthern, die den Fluoresceinäthern vom Schmp. 197° und 208° entsprechen, dem eben beschriebenen Monoäther und den Fluorescincarboxylestern. Alle Fluorescinäther mit freiem Carboxyl dagegen krystallisieren wie das Fluorescin selbst aus Benzol mit Benzol, das frühestens über 110° abgegeben wird; aus Alkohol nur schwierig und dann erst bei völligem Verdunsten des Alkohols als Nadelkonglomerat. Die Alkylfluorescine der ersten Art bleiben bei 120°—130° getrocknet weiß, die der zweiten färben sich schon auf dem Wasserbade gelb.

Das oben erwähnte Mononatriumsalz des Laktons entspricht nun nicht, wie zu erwarten wäre, dem Salz des bekannten Monoäthers vom Schmp. 262° bzw. 265° als chinoider Form des Laktons, sondern einem bei der Methylierung des Fluoresceins mit Dimethylsulfat erhältlichen Monoäther, dessen Schmp. 266° zwar ganz nahe dem Schmp. des bei der Methylierung mit Jodmethyl erhaltenen liegt, der aber überraschenderweise nicht identisch mit demselben ist. Während der Äther 262° bzw. 265° auch aus ziemlich konzentrierten Lösungen

erst nach langem Stehen in an den Wänden haftenden, schwach farbigen Krystallkrusten oder Einzelkryställchen auskrystallisiert, scheidet sich der neue Äther 266° schon während des Einengens aus der kochenden Lösung in charakteristischen, schönen, glänzenden gelben Nädelchen ab; auch aus Essigester krystallisiert er in stark farbigen Nädelchen. Seine Lösung in Natronlauge gibt, mit dem Ester übersättigt, wie das Lakton ein Mononatriumsalz, der Äther 262° bzw. 265° dagegen, auf dieselbe Weise behandelt, ein Salz, das sonderbarerweise auf zwei Moleküle Äther drei Atome Metall enthält. Noch merkwürdiger verhält sich ein dritter Monomethyläther. Der bei der Jodmethylierung des Fluoresceins nach O. Fischer und Hepp erhaltene alkalilösliche Teil enthält außer dem Äther 262°, 265° noch einen zweiten, bei 272°—273° schmelzenden, in schwach farbigen, an den Wänden haftenden Krystallen sich ausscheidenden Äther, der in Alkohol und Aceton noch schwerer löslich ist als der Äther 262°, 265° und sich dadurch von letzterem trennen läßt. Dessen Lösung in Natronlauge, mit dem Äther übersättigt, gibt nun ein Salz, das auf ein Molekül Äther bereits zwei Atome Metall enthält. Sowohl der Äther 262°, 265°, wie der Äther 272° können also nicht die der Formel I (S. 487) entsprechende Konstitution besitzen, da nach dieser Formel nur ein Monocarbonsäuresalz gebildet werden kann. Die drei farbigen Monoäther geben reduziert Körper, die nicht identisch mit dem Reduktionsprodukt des Laktons sind. Die Einwirkung von Zink und Eisessig auf Triphenylcarbinolderivate beschränkt sich im allgemeinen auf den Ersatz des Carbinolhydroxyls durch Wasserstoff. Wie die Tatsache, daß der dem Lakton entsprechende Äther 266° bei der Reduktion einen anderen Körper liefert als das Lakton, beweist, muß in einem der beiden Körper die Reduktion anders verlaufen; vermutlich werden im Lakton Wasserstoffatome an einen Resorcinkern angelagert. Ob die Reduktionsprodukte der drei farbigen Monoäther verschieden sind, konnte noch nicht mit aller Sicherheit festgestellt werden, wenn es auch wahrscheinlich ist. Da diese Körper nur über die Benzolkrystalle rein zu erhalten sind, der Schmelzpunkt der durch Verjagen des Benzols erhaltenen Stoffe stets unscharf ist und schon die Schmelzpunkte der Ausgangskörper sehr nahe

beieinander liegen, ist die Verschiedenheit der Schmelzpunkte der reduzierten Äther, die zwischen 165° und 174° liegen, noch nicht beweisend.

Außer den zwei alkalilöslichen Monomethyläthern 262° bzw. 265° und 272° wird bei der Jodmethylierung noch ein dritter alkalilöslicher Körper gebildet, der auf vier Moleküle Fluorescein nur eine Methoxygruppe enthält. Er entsteht auch bei der Dimethylsulfatmethylierung und wurde zuerst für eine neue gelbe Fluoresceinform gehalten.[1]) Aber zunächst ergab einmal ein blinder Versuch (die Wiederholung einer Methylierung in methylalkoholischer Kalilauge ohne Zusatz von Jodmethyl) keine Spur der Verbindung; und ferner erwiesen sich bei einer ganzen Reihe von Darstellungen die Eigenschaften als beständig und abweichend von den Eigenschaften des Fluoresceins. Der Körper ist wiederholt leicht löslich in kaltem Aceton und Alkohol; er schmilzt stets zwischen 330° und 333° (Schmp. der Fluoresceine 347°); aus Alkohol kommt die Hauptmasse stets in Form eines gelben Pulvers, manchmal auch sehr feiner Nädelchen heraus; am Rand des Gefäßes bilden sich dabei stets klare, alkoholhaltige Krystalle, die ihren Alkohol ziemlich locker gebunden halten. In einer Mischung von 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Benzol ist der Körper kochend leicht löslich; beim Erkalten scheidet sich zunächst ein Teil als rotes Pulver aus; bei weiterem Verdunsten bleibt die Hauptmasse wieder als gelbes Pulver zurück und am Rand bilden sich wieder die klaren, alkoholhaltigen Krystalle. Sein Reduktionsprodukt liefert aus Benzol schöne Krystalle, die wie das Fluorescin auf ein C_{20}-Molekül 2 Moleküle Benzol enthalten, aber nach Verlust des Benzols bei 238° schmelzen, während Fluorescin bei 253—254° schmilzt. Endlich ergab auch die Methoxylbestimmung den entsprechenden, allerdings ja sehr geringen Methylgehalt.

Wenn man den nach O. Fischer und Hepp bei der Jod-

[1]) Die im Arch. f. pharm. Ch. 250, 410 (1912) erwähnte Auffassung, als ob auch die in diesem Journal 85, 260 (1912) als Verbindungen des β-Fluoresceins II beschriebenen Körper Derivate dieses Äthers wären, hat sich als irrtümlich erwiesen; bei der im Archiv beschriebenen Methylverbindung handelt es sich um eine Methylalkoholverbindung des tetramolekularen Äthers.

methylierung erhaltenen alkaliunlöslichen Rohstoff mit wässerigem Alkali verseift, so wird, wie O. Fischer und Hepp bemerken, keine Spur des Dimethyläthers 197°, der in Alkali unlöslich ist, erhalten. Behandelt man dagegen den Rohstoff mit kaltem Alkohol, in dem der Äther 197° ebenfalls unlöslich ist, so erhält man aus der Mutterlauge der Lösung nach Abscheidung der in Lösung gegangenen Teile des Esters 208° einen gelben, feinnadligen Rückstand, der die Eigenschaften des schon früher beschriebenen Mischäthers[1]) zeigt, und schüttelt man denselben mit alkoholischer Salzsäure, so bleiben geringe Mengen des Äthers 197° zurück, der also offenbar vorher in einer anderen Form, wahrscheinlich einer Mischätherform, unter den Reduktionsprodukten enthalten war. Man kann aber merkwürdigerweise auch aus dem ganz reinen Dimethyläther vom Schmp. 208° geringe Mengen des Äthers 197° darstellen, wenn man das Chlorid des Äthers 208° auf 250° erhitzt. Als Hauptausbeute erhält man dabei Monomethyläther daneben aber in kleiner Menge den Dimethyläther 197°. Sind die für die beiden Ester bis jetzt angenommenen Formeln richtig, so müßte bei dieser Umwandlung eine Methylwanderung vom Carboxyl an das Phenolhydroxyl bzw. das chinoide Carbonyl stattgefunden haben.

Der Dimethyläther 197° wurde auch bei dem Versuch erhalten, die Trimethylverbindung des Fluoresceins durch Oxydation der entsprechenden Fluorescinverbindung darzustellen. Die letztere ist durch direkte Methylierung leicht zu gewinnen und entspricht in ihren Eigenschaften der schon bekannten Triäthylverbindung. Bei der Verarbeitung der Oxydationsprodukte wurde es vermieden, sie mit Alkalien in Berührung zu bringen; die Verseifung muß also schon bei der Oxydation in essigsaurer Lösung (mit Bleisuperoxyd) vor sich gegangen sein. Damit wird die Kehrmannsche Beobachtung[2]) der leichten Verseifbarkeit der Trialkylverbindungen, die er in Form von Oxoniumsalzen erhalten hat, bestätigt. Seltsam bleibt diese, schon in Natriumbicarbonatlösung vor sich gehende leichte Verseifung immerhin, da sowohl die Mono- wie die

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 273 (1912).
[2]) Ann. Chem. 372, 327 (1910).

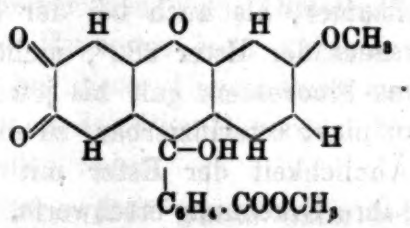
Dialkylverbindungen mit dem esterifizierten Carboxyl durch kalte Natronlauge nicht verändert werden.

Während für die Verschiedenheit der bis jetzt beschriebenen Methyläther gleicher Zusammensetzung und gleicher Art in der Verschiedenheit der angewandten Methylierungsmittel, auf der einen Seite Jodmethyl, auf der anderen Dimethylsulfat, eine gewisse äußere Begründung liegt, ist es auffallend, daß die Methylierung mit Dimethylsulfat auch einen anderen Monocarboxylester liefert als die Methylierung mit Alkohol und Schwefelsäure. Der von Feuerstein und Wallach[1]) auf letztere Weise erhaltene Ester schmilzt bei 252°, der mit Dimethylsulfat hergestellte bei 282—283°. In seinen Eigenschaften gleicht der neue Ester durchaus dem Feuersteinschen; ein Irrtum von 30° ist aber doch wohl kaum anzunehmen; auch hätte wohl Kehrmann, der den Feuersteinschen Ester als Ausgangsmaterial für seine Methylierungen nahm, einen derartigen Unterschied erwähnt. Die Verschiedenheit ist um so seltsamer, als auch bei der Methylierung mit Alkohol und Salzsäure der Ester 282°, nicht der Ester 252° gebildet wird. Das Fluorescein galt bis jetzt als durch Salzsäure und Alkohol nicht esterifizierbar; zu dieser Ansicht hat wohl die große Ähnlichkeit der Ester mit dem Fluorescein selbst geführt, die ihre Erkennung erschwerte. Die Esterifizierbarkeit mit Salzsäure und Alkohol kann auch als direkter Beweis für das Vorhandensein eines freien Carboxyls im Fluorescein gelten. Der in roten Prismen krystallisierende Ester liefert ein in gelben Nadelblättchen krystallisierendes Hydrat, das auf ein Molekül Ester ein Molekül Wasser enthält und auf dem Wasserbad das Wasser nicht abgibt; dieses Hydrat ist merkwürdigerweise in Ammoniak schwerer löslich als der Ester selbst. Sein bei 191° schmelzendes Reduktionsprodukt liefert, abweichend von allen übrigen reduzierten Estern, aus Alkohol alkoholhaltige Krystalle, die ebenfalls auffallend beständig sind und im Schmelzpunktsröhrchen den Alkohol erst über 110° abgeben.

Das Reduktionsprodukt des Esters 208° liefert aus Alkohol in der Form ganz ähnliche, aber alkoholfreie Krystalle vom

[1]) Ber. 34, 2641 (1901).

Schmp. 165°. Bei der Oxydation liefert dasselbe nicht mehr den Äther 208° zurück, sondern einen im Charakter ganz von den Fluoresceinen abweichenden, dunkelroten, nicht zur Krystallisation zu bringenden Farbstoff, dessen Alkalisalze dunkelbraun gefärbt und ziemlich schwer löslich in Alkalien sind; Oxoniumsalze bildet er nicht. Auffallend ist sein niedriger Kohlenstoff- und noch auffallender sein niedriger Wasserstoffgehalt. Von den Fluoresceinen unterscheidet er sich auch noch durch seine leichte Löslichkeit in kaltem Benzol und Essigester. Seine Lösungen fluoreszieren nicht. Er erinnert in vielem an den Körper, der bei der Oxydation des 2,4-Dioxytritansäurelaktons[1]) mit Eisessig und Bleisuperoxyd entsteht und seine Zusammensetzung läßt sich wie bei diesem Körper kaum anders erklären als durch die Oxydation eines Resorcinkerns zu einem Trioxyphenyl, vermutlich in chinoider Form, etwa wie I. An ein Anthrachinonderivat ist wegen des hohen Sauerstoffgehalts kaum zu denken.



Die ganzen Erscheinungen finden ihre einfachste Erklärung wohl in der Anwendung meiner schon früher gegebenen Hypothese, wonach das gewöhnliche rote Fluorescein nicht mono-, sondern polymolekular ist, und besonders in alkalischen Lösungen die Polymolekularität beibehält. Die Methylverbindung vom Schmp. 330°—333° mit einem Methyl auf vier Fluoresceinmoleküle stellt dann die allererste Stufe bei der Methylierung des tetramolekularen Fluoresceins dar, die weitere Methylierung verläuft dann unter mehr oder minder weitgehender Spaltung bis zum Einzelmolekül; wahrscheinlich sind im gewöhnlichen Fluorescein auch schon von Anfang an, ähnlich wie beim Resorcinbenzein[2]), verschiedene Kombinationen di-, tri- und tetramolekularer Art nebeneinander vorhanden. Die Möglichkeiten in der Art der Chinhydronbindung sind bei

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 165 (1905). [2]) Das. 85, 100 (1912).

Körpern wie dem Fluorescein sehr mannigfaltige; ich habe an anderer Stelle[1]) versucht, sie auseinanderzusetzen. Die bis jetzt gesammelten Tatsachen lassen schon gewisse Schlüsse zu; doch soll mit der Aufstellung von Formeln gewartet werden, bis noch mehr Material gesammelt ist. Jedenfalls dürften die Ergebnisse bereits genügen, um bei theoretischen Betrachtungen mehr als bisher die Möglichkeit des Vorliegens höher molekularer Formen in Rechnung zu ziehen, auch wenn auf einfache Formen stimmende Analysenzahlen erzielt wurden. Auch für die Oxoniumfrage scheinen die polymolekularen Formen von einer gewissen Bedeutung zu sein, wofür z. B. der Vergleich der farblosen „basischen" Dialkyläther des Fluoresceins mit den nicht basischen spricht.

Experimenteller Teil.

Rotgelbes Fluoresceinmononatriumsalz.

10 g Fluorescein werden in einer Lösung von 5 g Natriumhydroxyd in 120 ccm Methylalkohol kochend gelöst; nach Eintragung von weiteren 15 g Fluorescein in die heiße Lösung wird sofort abfiltriert, nochmals aufgekocht und stehen gelassen. Hat sich nach 12 Stunden noch kein Niederschlag gebildet, so erfolgt gewöhnlich schon bei nochmaligem Aufkochen oder geringem Einengen reichliche Abscheidung glänzender, rötlich gelber Blättchen. Aus dem Filtrat können durch Aufkochen und Zugabe weiterer 4—5 g Fluorescein neue Mengen des Salzes gewonnen werden. Auf dem Platinblech erhitzt, zeigt das Salz ein eigentümliches, von selbst sich fortsetzendes Aufblähen in oft abenteuerlichen Figuren; eine Eigentümlichkeit, die dem Kaliumsalz nicht zukommt.

0,157 g gaben 0,3678 g CO_2 und 0,06 g H_2O.
0,3869 g gaben 0,0757 g Na_2SO_4.
0,2926 g gaben 0,0582 g Na_2SO_4.

	Ber.	Gef.	
	$(C_{20}H_{11}O_5Na + CH_3.OH)_2 + H_2O$:		
C	63,79	63,89	— %
H	4,05	4,24	— „
Na	5,82	6,33	5,87 „ .

[1]) Arch. pharm. Chem. 250, 407 (1912).

Rotgelbes Fluoresceinmonokaliumsalz.

12 g Fluorescein, 4 g Kaliumhydroxyd, 100 ccm Methylalkohol, 5 g Fluorescein. Wie oben. Glänzende, rötlichgelbe Blättchen.

0,1999 g gaben 0,0458 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{20}H_{11}O_5.K + CH_3.OH$:	Gef.:
K	9,70	10,27 %

Braunrotes Fluoresceinmononatriumsalz.

Trockenes Fluoresceindinatriumsalz[1]) wird 2—3 Stunden lang auf 220°—240° erhitzt. Behandelt man das Salz hierauf mit kaltem Wasser oder mit kochendem Alkohol, so bleibt das Mononatriumsalz in Form violett glänzender, braunroter Kryställchen zurück. Erscheinungen beim Erhitzen wie bei der gelben Form. Fluoresceindikaliumsalz liefert kein entsprechendes Salz.

0,388 g gaben 0,072 g Na_2SO_4.
0,4074 g gaben 0,081 g Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{20}H_{13}O_5Na$:	Gef.:	
Na	6,18	6,00	6,43 %

δ-Fluorescein.

Um festzustellen, ob das bisher nur durch Erhitzen des Dinatriumsalzes auf 300°—350° dargestellte δ-Fluorescein[2]) auch bei der niedereren Temperatur von 220°—240° entsteht, wurde die vom braunroten Natriumsalz abfiltrierte Lösung in entsprechender Weise verarbeitet und ergab auch tatsächlich δ-Fluorescein. Das a. a. O. analysierte δ-Fluorescein ist bei 140° getrocknet; exsiccatortrocken enthält das δ-Fluorescein auf 4 Moleküle Fluorescein 1 Molekül Alkohol.

0,2332 g gaben 0,6114 g CO_2 und 0,0817 g H_2O.
0,1231 g gaben 0,3224 g CO_2 und 0,0433 g H_2O.
0,1480 g gaben 0,3887 g CO_2 und 0,0519 g H_2O.

	Ber. für $(C_{20}H_{12}O_5)_4 + C_2H_5.OH$:	Gef.:		
C	71,61	71,51	71,50	71,63 %
H	3,94	3,89	3,90	6,89 „ .

Fluoresceinsulfat.

2 g gepulvertes braunrotes Mononatriumsalz werden mit 100 ccm 20—25prozent. Schwefelsäure bis eben zum Beginn des

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 270 (1912). [2]) Das. 85, 264 (1912).

Kochens erhitzt; dann wird sofort auf gehärtetem Filter abgesaugt; auf dem Filter bleiben die Blättchen des dunkelbraunroten Sulfats zurück (Analyse 1). Aus dem Filtrat krystallisiert rotes und gelbes Sulfat gemischt (Analyse 2). Geht man vom gelben Mononatriumsalz aus, so erhält man nur gelbe Blättchen (Analyse 3), ebenso wenn man das braunrote Salz längere Zeit mit Schwefelsäure kocht.

0,2978 g gaben 0,0833 g $BaSO_4$.
0,304 g gaben 0,0861 g $BaSO_4$.
0,414 g gaben 0,122 g $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_{20}H_{12}O_5)_2H_2SO_4$:	Gef.:		
S	4,19	3,82	3,88	4,03 %.

Fluoresceinhydrat.

Beim Kochen des gelben oder braunroten Mononatriumsalzes mit Wasser bilden sich schön glänzende, hell- bis violettrote Nädelchen, die im Gegensatz zu den bei der Zerlegung des Kaliumsalzes entstehenden Nädelchen, die auch durch ein gehärtetes Filter beim Absaugen glatt hindurchgehen, auf dem Filter zurückbleiben. Es tritt dabei eine eigentümliche physikalische Erscheinung ein; der Rückstand nimmt die Form eines flach gedrückten Tropfens an, dessen Ränder sich vom Rand des Filters etwas zurückgezogen haben; er erscheint als trockene Paste und verändert sich bei weiterem Absaugen nicht mehr. Will man die Paste aber mit einem Spatel entfernen oder nimmt man den Filter von der Pumpe weg, so entpuppt er sich als halbflüssig, in der Art am meisten an Quecksilber erinnernd. Auf dem Tonteller wird er rasch völlig trocken. Schmp. 347°. In Äther, Essigester, Aceton kalt kaum, in Benzol, Toluol nicht löslich. In Alkohol heiß leicht löslich mit rein gelber Farbe. In Ammoniak und Soda mit rötlichgelber, in Natronlauge mit hellroter Farbe und verhältnismäßig schwacher grüner Fluorescenz löslich. Gewöhnliches Fluorescein gibt mit Alkalien von gleicher Stärke dunkelrote Lösungen. Das Verhalten widerspricht der Annahme von Hewitt und Perkins[1]), wonach die Hydratbildung auch beim Fluorescein durch Spaltung des Pyronringes vor sich gehe, da in diesem Fall dunkelrote Lösungen zu erwarten wären.

[1]) Journ. chem. soc. 77, 1324 (1900).

0,1512 g gaben 0,3888 g CO_2 und 0,0488 g H_2O.

	Ber. für $(C_{20}H_{12}O_5)_2 + H_2O$:	Gef.:
C	70,38	70,13 %
H	3,81	3,58 „ .

β-Fluorescein.

Schüttelt man die gelben Monoalkalisalze mit Wasser und Äther, so nimmt der Äther die Hälfte des Fluoresceins auf, während die zweite Hälfte in das Dialkalisalz übergeht, das durch einfaches Eindampfen der wäßrigen Lösung bis zur Trockne gewonnen werden kann.

0,3996 g gaben 0,1450 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{20}H_{10}O_5K_2 + 3H_2O$:	Gef.:
K	16,88	16,26 %.

Die Ätherlösung hinterläßt β-Fluorescein in schön ausgebildeten, hexagonalen oder sargdeckelartigen Platten. Löst man das gelbe oder rotbraune Mononatriumsalz in überschüssiger Natronlauge, säuert mit Schwefelsäure an und äthert aus, so hinterläßt der Äther rein gelbe β-Fluoresceinkrystalle (Analyse 1). Kalter Alkohol führt in ein rotes Fluorescein über, das beim Lösen in Natronlauge, Ansäuern und Ausäthern wieder rein gelbe Krystalle liefert. Es scheint diese größere Beständigkeit charakteristisch für die wasserfreie β-Fluoresceinform II zu sein.

Wenn man Fluorescein mit alkoholischer Salzsäure eine Stunde lang kocht, die Lösung in Alkali einträgt, mit Schwefelsäure ansäuert und ausäthert, so hinterbleiben wieder schöne β-Fluoresceinkrystalle.

Die beständigsten β-Fluoresceinkrystalle erhält man, wenn man 15 g Fluorescein mit einer Lösung von 5 g Kali in 150 ccm Methylalkohol einige Stunden lang kocht, mit Essigsäure ansäuert, den Niederschlag mit kaltem und heißem Wasser wäscht und mit 300 ccm Äther im Soxhletapparat 10—20 Stunden lang auszieht. Meist schon während des Extrahierens, sonst beim Einengen überziehen sich schon in der Wärme die Wände mit einer Kruste schwach gelber, fast farbloser β-Fluoresceinkrystalle (Analyse 2 und 3). Man erhält daher auch bei einer unvollständig durchgeführten Methylierung einer alkalischen Fluoresceinlösung mit Jodmethyl β-Fluorescein, wenn man den

alkalilöslichen, mit Essigsäure gefällten Teil mit Äther extrahiert (Analyse 4).

0,1482 g gaben 0,3838 g CO_2 und 0,0710 g H_2O.
0,1376 g gaben 0,3574 g CO_2 und 0,0703 g H_2O.
0,1624 g gaben 0,4226 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.
0,1472 g gaben 0,3834 g CO_2 und 0,0732 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_5 + C_2H_5.O\,C_2H_5$:	Gef.:			
C	70,93	70,62	70,83	70,96	71,03 %
H	5,41	5,32	5,67	5,47	5,52 „ .

Nimmt man die frisch aus warmem Äther auskrystallisierten Krystalle in kochendem Essigester auf und engt den Essigester stark ein, so scheidet sich beim Erkalten das lösungsmittelfreie β-Fluorescein II in schimmernden, gelben Blättchen ab, die im Schmelzpunktsröhrchen gegen 280°—290° rot werden und bei 347° schmelzen.

0,1686 g gaben 0,446 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_5$:	Gef.:
C	72,29	72,14 %
H	3,61	3,83 „ .

2. Abschnitt.

4, 5-Dinitrofluoresceintetrakaliumsalz.

10 g käufliches Dinitrofluorescein werden in einer Lösung von 30 g Stangenkali in 40 g Wasser und 20 g Alkohol heiß gelöst und filtriert. Die Lösung erstarrt, im Exsiccator über Natronkalk und Kali aufbewahrt, bald zu einem dicken Brei blauvioletter Nadeln, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Das Filtrat gibt angesäuert einen Niederschlag, der fast keinen Stickstoff mehr enthält; die Überführung in das Kaliumsalz ist also gleichzeitig eine Reinigungsmethode für das Dinitrofluorescein. In Wasser mit rein blauer Farbe löslich.

0,392 g gaben 0,214 g K_2SO_4.
0,4006 g gaben 0,2213 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{20}H_6O_5(NO_2)_2K_4 + H_2O + C_2H_5.OH$:	Gef.:	
K	24,45	24,46	24,78 %.

4,5-Dinitrofluoresceinhydrat.

Frisch bereitete wäßrige Tetrakaliumsalzlösung wird angesäuert. Der Niederschlag wurde z. T. abgesaugt und im

Exsiccator getrocknet (Analyse 1), z. T. ausgeäthert. Der Äther hinterläßt rote Nadeln (Analyse 2), die z. T. aus Alkohol umkrystallisiert wurden (Analyse 3). Schöne, rote Prismen aus Alkohol. Schmp. 211°—212°.

0,1580 g gaben 0,3157 g CO_2 und 0,0460 g H_2O.
0,1648 g gaben 0,3376 g CO_2 und 0,0448 g H_2O.
0,1538 g gaben 0,3068 g CO_2 und 0,0383 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{10}O_5(NO_2)_2 + H_2O$:		Gef.:	
C	54,54	54,49	54,67	54,40 %
H	2,72	3,23	2,96	2,76 „ .

4, 5-Dinitrofluoresceindiammoniumsalz.

5 g käufliches Dinitrofluorescein werden in 30 ccm methylalkoholischem Ammoniak (Stärke ziemlich gleichgültig) gelöst und im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali stehen gelassen. Allmählich scheiden sich schöne, große, dunkelrote Prismen aus, die unter Schäumen gegen 234° schmelzen.

0,1462 g gaben 0,268 g CO_2 und 0,0571 g H_2O.
0,1430 g gaben 14,2 ccm N bei 713 mm und 17,5°.

	Ber. für $C_{20}H_8O_5(NO_2)_2(NH_3)_2 + H_2O + CH_3OH$:	Gef.:
C	50,00	49,99 %
H	3,96	4,33 „
N	11,11	10,95 „ .

Dikaliumsalz aus alkoholischer Lösung.

5 g Dinitrofluorescein werden in einer Lösung von 2,5 g Stangenkali in 150 ccm Alkohol kochend gelöst. Auf Zusatz von 1 g ungelöstem Dinitrofluorescein tritt Farbenumschlag in Rot ein. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Dikaliumsalz in roten Kryställchen aus.

0,3956 g gaben 0,1252 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{20}H_8O_5(NO_2)_2K_2 + H_2O + C_2H_5.OH$:	Gef.:
K	13,87	14,18 %.

Dikaliumsalz aus wäßriger Lösung.

5 g Dinitrofluorescein, 2,5 g Kali, 150 ccm Wasser, Dinitrofluorescein bis zum Farbenumschlag (bedeutend mehr nötig als bei der alkoholischen Lösung). Nach 12stündigem Stehen wird von dem ausgeschiedenen braungelben Niederschlag ab-

filtriert, das Filtrat nun zur Trockne verdunstet und bei 140° bis 150° getrocknet. Schwarzrote, grünlich glänzende Masse.

0,3996 g gaben 0,1450 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{20}H_8O_5(NO_2)_2K_2$:	Gef.:
K	15,63	16,41 %.

Ammoniumsalz der Reverdinschen Verbindung.

15 g käufliches 4, 5-Dinitrofluorescein werden mit 15 ccm Wasser verrührt und dazu 12 ccm starkes Ammoniak gefügt. Unter starker Erwärmung tritt Lösung ein; die Lösung erstarrt alsbald zu einem dicken Brei roter Nadeln.

0,1552 g gaben 0,2728 g CO_2 und 0,0609 g H_2O.
0,128 g gaben 14,4 ccm N bei 706 mm und 17°.

	Ber. für $[C_{20}H_{10}O_4(NH)(NO_2)_2]_2.(NH_3)_3 + 6H_2O$:	Gef.:
C	47,95	47,93 %
H	4,29	4,33 „
N	12,58	12,30 „ .

Salpetersaures 2, 7-Dinitrofluorescein.

5 g Fluorescein werden auf einem ziemlich großen Faltenfilter in dünner Schicht verteilt und mit 100 ccm 30—35prozent. wasserbadwarmer Salpetersäure übergossen. Aus dem Filtrat scheidet sich das Salz in gelben Nadeln ab.

0,1286 g gaben 9,8 ccm N bei 715 mm und 15,5°.
0,1421 g gaben 10,4 ccm N bei 708 mm und 12°.

	Ber. für $C_{20}H_{10}O_5(NO_2)_2 + HNO_3 + H_2O$:		Gef.:
N	8,35	8,47	8,16 %.

2, 7-Dinitrofluorescein.

Das salpetersaure Salz wurde mit Wasser gekocht; das dabei gebildete gelbe Pulver wurde nach dem Trocknen mit kaltem Äther geschüttelt. Der Rückstand der Ätherlösung wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert; das 2, 7-Dinitrofluorescein scheidet sich daraus als hellrotes, krystallinisches Pulver ab. Schmp. 173°—174°. In Alkalien löst es sich mit ungefähr eosinroter Farbe; schwache grüne Fluorescenz tritt erst bei sehr starkem Verdünnen auf.

0,1262 g gaben 8,3 ccm N bei 715 mm und 15,5°.
0,1272 g gaben 8,2 ccm N bei 717 mm und 17,5°.

	Ber. für $C_{20}H_{10}O_8(NO_2)_2$:		Gef.:
N	6,67	7,29	7,04 %.

3. Abschnitt.

Fluoresceindiäthyläther vom Schmp. 234°.

30 g Fluoresceindinatriumsalz werden in drei Teilen zu je 10 g mit je 15 ccm Diäthylsulfat $^1/_2$ Stunde lang in einer Schale auf dem Wasserbad erwärmt. Das dreimal mit etwa 1 l Wasser auf dem Wasserbad erwärmte Produkt wird in der Kälte getrocknet, zerkleinert und zweimal in einem Rundkolben einige Stunden lang mit Äther ausgekocht. Der abgegossene Äther hinterläßt hauptsächlich den schon bekannten Diäthyläther vom Schmp. 181°. Der in Äther ungelöste, meist schmierige Rückstand wird im Rundkolben mit verdünntem Ammoniak behandelt, bis er pulvrig zerfallen ist; das Ungelöste wird dann im Soxhletapparat mit Alkohol extrahiert. Die ersten Extraktionen sind dunkel gefärbt; wenn der Alkohol nur mehr schwach farbig abläuft, wird der Kolben gewechselt. Die erste Lösung scheidet beim Einengen stärker gefärbte, die folgende Lösung fast farblose Krystalle aus. Die Krystalle werden aus kochendem Benzol umkrystallisiert. Farblose Nädelchen oder Prismen. Schmp. 234°—235°. Unlöslich in Alkalien oder Säuren.

0,1318 g gaben 0,359 g CO_2 und 0,0632 g H_2O.
0,1595 g gaben 0,4329 g CO_2 und 0,0756 g H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{20}O_5$:	Gef.:	
C	74,24	74,28	74,12 %
H	5,15	5,32	5,26 „ .

Methylierung des Fluoresceins mit Jodmethyl.[1])

30 g Fluorescein werden in einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Methyl- oder Äthylalkohol gelöst und nach Zufügen von etwas frisch gefälltem Silberoxyd und 30 g Jodmethyl 6—8 Stunden lang an einem gut wirkenden Rückflußkühler gekocht. (O. Fischer und Hepp geben für ihre Methode eine „fast quantitative Ausbeute" an dem Dimethylester vom Schmp. 208° an. Eine solche Ausbeute wurde von mir niemals erzielt; dagegen ergaben manche Methylierungen gar keine oder sehr schlechte Ausbeuten an dem genannten

[1]) Nach O. Fischer und Hepp, Ber. 28, 397 (1895); in Einzelnheiten verändert.

Ester. Eingehende und ziemlich mühsame Nachforschungen ergaben als Ursache der Mißerfolge das Vorhandensein von Metallteilchen im käuflichen Fluorescein, die von der Blechverpackung und dem dazu verwendeten Lot herrührten. Tatsächlich drückte der absichtliche Zusatz kleiner Mengen von Eisen- und Zinkpulver die Ausbeute an den Dimethylestern sehr stark herab, auch die an den Monomethylestern wurde schlechter; doch war die Methylierung des Carboxyls entschieden mehr verhindert als die des Phenols; vielleicht läßt sich diese Wirkung des Metallzusatzes gelegentlich methodisch verwerten. Nach der Beigabe ven Silberoxyd hörten die Unregelmäßigkeiten in der Ausbeute auf.) Die Lösung wird in etwa 1 l verdünnte Natronlauge gegossen; der Niederschlag wird nach einstündigem Stehen abgesaugt, zuerst auf Ton, dann auf dem Wasserbad getrocknet. Ausbeute 14—15 g. Schüttelt man den Niederschlag mit kaltem Alkohol, so nimmt derselbe etwas Dimethylester vom Schmp. 208°, der beim Einengen der Lösung auf etwa 50 ccm ausfällt, und geringe Mengen von dem früher[1]) beschriebenen gemischten Äther auf, der in der Mutterlauge gelöst bleibt. Löst man das in kaltem Alkohol nicht Gelöste in kochendem Äthylalkohol, so krystallisiert reiner Dimethylester vom Schmp. 208° aus; die letzte Mutterlauge dieser Lösung enthält ebenfalls noch gemischten Äther. Vgl. auch theoretischen Teil S. 492.

Monomethyläther vom Schmp. 272°.

Das alkalische Filtrat (s. oben) wird mit Essigsäure angesäuert, der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser auf dem Wasserbad erwärmt, wobei er sich klumpig zusammenballt. (Scheidet er sich dabei sandig ab, so war die Methylierung nicht vollständig.) Der Klumpen wird nach dem Erkalten zerrieben, gewaschen, getrocknet und dann 10 bis 20 Stunden lang mit $^3/_4$ l Äther im Soxhletapparat extrahiert. Bei unvollständiger Methylierung scheiden sich schon während des Extrahierens oder beim Stehen oder während des Einengens die ätherhaltigen Krystalle des β-Fluoresceins ab; die auf die Hälfte eingeengte Lösung muß in diesem Fall einen

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 273 (1912).

Tag lang stehen gelassen werden. Der (gegebenenfalls vom β-Fluorescein abfiltrierte) Äther wird völlig abdestilliert, der Rückstand im Kolben mit 300 ccm Alkohol kalt geschüttelt, bis sich die braunen Teile gelöst haben. Der Rückstand dieser Alkohollösung schmilzt zwischen 260° und 330° (s. w. u.). Die in dem kalten Alkohol nicht gelöste gelblichweiße Masse wird mit 150 ccm Alkohol $^1/_4$ Stunde lang gekocht. Ungelöst bleibt fast reiner Äther vom Schmp. 272°—273°. Die Alkohollösung wird nach 12 stündigem Stehen auf 50 ccm eingeengt und zwei Tage lang stehen gelassen. Dann wird von den ausgeschiedenen Krystallen des Äthers vom Schmp. 265° abfiltriert und der Rest des Alkohols verjagt. Der Rückstand davon schmilzt zwischen 260° und 330°. Das in Äther nicht Gelöste, also im Soxhletapparat zurückgebliebene Pulver wird genau wie das in Äther Gelöste behandelt und liefert dieselben Stoffe. Der Ester vom Schmp. 272°—273° wird aus wenig heißem Aceton umkrystallisiert. Gelblichweiße Krystalle. Die Acetonmutterlauge enthält noch Äther vom Schmp. 265°, der in Aceton leichter löslich ist als der Äther vom Schmp. 273°.

0,144 g gaben 0,3854 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.
0,1386 g gaben 0,3712 g CO_2 und 0,0528 g H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{14}O_5$:	Gef.:	
C	72,83	72,99	73,04 %
H	4,04	4,50	4,23 „ .

Tetramolekularer Methyläther vom Schmp. 330°—333°.

Die oben erwähnten Mutterlaugenrückstände vom Schmp. 260°—330° werden fein gepulvert und mit ungefähr 250 ccm kaltem Aceton auf der Maschine 1—2 Stunden lang geschüttelt. Ungelöst bleibt etwas Monomethylfluoresceinäther, sowie bei unvollständiger Methylierung Fluorescein. Die Lösung wird mit 100 ccm Alkohol versetzt und auf 50 ccm eingeengt. Nach 2 tägigem Stehen wird von auskrystallisiertem Monomethyläther abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der fein gepulverte Rückstand wird nun mit Alkohol verrührt, Benzol zugefügt, und das Ganze gekocht (auf 1 g Substanz 10 ccm Alkohol und 20 ccm Benzol). Aus der Lösung scheiden sich zunächst rote, darüber bräunlichgelbe Schichten ab; bei weiterem Verdunsten an den Rändern

auch klare, alkoholhaltige Krystalle, die das Lösungsmittel gegen 80° abgeben. Bei 140°—150° getrocknet schmelzen die drei Modifikationen bei 330°—333°. Die gelben Substanzen färben sich gegen 260° rot, sollen aber nicht sintern. Tritt um diese Temperatur herum starkes Sintern oder gar Schmelzen ein, so muß die ganze Reinigung, vom Schütteln mit Aceton angefangen, wiederholt werden.

Da der Verdacht nahe lag, es könne sich vielleicht nur um eine Fluoresceinmodifikation handeln, wurde das ganze Darstellungs- und Reinigungsverfahren in einem blinden Versuch (ohne Jodmethyl) wiederholt, wobei jedoch nur Fluoresceine der bekannten Formen erhalten wurden.

0,1788 g gaben, bei 140° getrocknet, 0,473 g CO_2 und 0,0662 g H_2O
0,1634 g gaben, bei 140° getrocknet, 0,435 g CO_2 und 0,0558 g H_2O.
0,8254 g verbrauchten 5,55 ccm N/10 = 8,325 mg.
0,2717 g verbrauchten 1,55 ccm N/10 = 2,325 mg.

	Ber. für $(C_{20}H_{12}O_5)_3(C_{21}H_{14}O_5)$:	Gef.:	
C	72,42	72,14	72,61 %
H	3,72	3,85	3,79 „ .
CH_3	1,12	1,01	0,86 „ .

0,0994 g gaben 0,2548 g CO_2 und 0,0385 g H_2O (Randkrystalle).

	Ber. für $(C_{20}H_{12}O_5)_3C_{21}H_{14}O_5) + 4\,C_2H_5OH$:	Gef.:
C	69,98	69,91 %
H	4,84	4,29 „ .

Methyllaktonäther vom Schmp. 256°—257°.

10 g des Dimethylesters vom Schmp. 208° werden mit einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Alkohol ½ Stunde lang gekocht. Die mit 1 l Wasser versetzte Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, durch Zusatz von gesättigter Ammoniumsulfatlösung ausgeflockt, und der Niederschlag abgesaugt. Der lufttrockene Rückstand wird zuerst mit 100 ccm Äther, dann mit 50 ccm Essigester kalt verrührt. Es bleibt ein grauweißes Pulver zurück, das in 100 ccm kochendem Essigester gelöst wird; nach erfolgter Lösung wird nochmals mit etwas Tierkohle aufgekocht. Das Filtrat wird in einem Becherglas der Verdunstung überlassen. Zweimal am Tag schiebt man die fiedrig krystallinischen, farblosen Abscheidungen am Rand in die Flüssigkeit hinein; wenn die Höhe derselben noch etwa 1 cm beträgt, wird abgesaugt. Schmp. 256°—257°. Die Rückstände der Essigestermutterlauge, der

Äther- und der ersten Essigesterlösung sind schwach gelb oder grau gefärbt; durch Kochen mit wenig Alkohol können sie ebenfalls fast farblos erhalten werden. In kochendem Alkohol, Benzol, Toluol schwer löslich.

0,1752 g gaben 0,4708 g CO_2 und 0,0737 g H_2O.
0,1686 g gaben 0,4530 g CO_2 und 0,0730 g H_2O.
0,1654 g gaben 0,4454 g CO_2 und 0,0672 g H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{14}O_5$:	Ber. für $C_{22}H_{16}O_5$:	Gef.:		
C	72,83	73,33	73,28	73,29	73,44 %
H	4,04	4,44	4,64	4,81	4,51 „ .

Die viel besser auf ein Dimethyl- als auf ein Monomethylderivat stimmenden Zahlen sind vielleicht durch Eintritt eines Äthylalkoholrestes zu erklären $((C_{21}H_{14}O_5)_2 + C_2H_5.OH - H_2O = (C_{22}H_{16}O_5)_2)$.

Methylierung der Fluoresceindinatriumsalzlösung mit Dimethylsulfat.

Dinatriumsalzlösung aus 10 g Fluorescein[1]) wird im Scheidetrichter mit 10 ccm Dimethylsulfat bis zum Verschwinden des letzteren durchgeschüttelt. Der nach 12 stündigem Stehen abgesaugte, mit kaltem und heißem Wasser verrührte und gewaschene Niederschlag wird mit wenig Wasser zu einem gleichmäßigen, klumpenfreien Brei verrührt; dann werden 150 ccm ungefähr 10prozent. Ammoniak zugesetzt, nochmals verrührt und sofort abgesaugt. Scheidet sich aus dem Filtrat innerhalb einer halben Stunde nochmals ein Niederschlag ab, so wird derselbe mit dem von vornherein Ungelösten vereinigt.

Das Ungelöste enthält die bei 197°, 208° und 255° schmelzenden Methyläther des Fluoresceins in wechselnden, kleinen Mengen. Die farblosen Äther können von dem farbigen Dimethyläther vom Schmp. 208° durch Kochen mit 2—3prozent. Salzsäure, die nur den letzteren löst, getrennt werden; der Dimethyläther vom Schmp. 197° von dem andern durch seine leichtere Löslichkeit in kochendem Alkohol.

Die ammoniakalische Lösung wird nun im Scheidetrichter mit Essigsäure angesäuert und mit 250 ccm Essigester durchgeschüttelt. Der ganze Scheidetrichterinhalt wird sofort durch ein weiches Filter abgesaugt, die Essigesterlösung nach Ab-

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 270 (1912).

lassen der wäßrigen Lösung noch zweimal rasch mit Wasser durchgeschüttelt, von erneut Ausgeschiedenem abfiltriert und 12 Stunden lang stehen gelassen.

Hydrat des Monocarboxylesters vom Schmp. 282°.

Aus dem Essigester haben sich dann wechselnde Mengen gelber Nadeln (u. d. M. langgestreckte, schief abgeschnittene Blättchen) abgeschieden, die abfiltriert, mit wenig verdünntem Ammoniak verrührt, wieder abgesaugt und gut gewaschen werden. Rasch erhitzt schäumen sie bei 166°—167°, langsam erhitzt, röten sie sich nur und schmelzen dann gegen 280°. Sie lösen sich schon in kaltem Methylalkohol; alsbald erfolgt aber Abscheidung des Methylesters vom Schmp. 282°—283° in Form eines roten Pulvers, in den sie auch beim Erhitzen über den Schmelzpunkt übergehen.

0,1318 g gaben 0,3348 g CO_2 und 0,0518 g H_2O.
0,1117 g verbrauchten 3,15 ccm N/10 = 4,725 mg.

	Ber. für $C_{21}H_{14}O_5 + H_2O$:	Gef.:
C	69,23	69,27 %
H	4,36	4,36 „
CH_3	4,12	4,25 „ .

Monomethyläther vom Schmp. 266°.

Die von der obigen Verbindung abfiltrierte Essigesterlösung aus drei Darstellungen wird durch Abdestillieren bis zur Syrupdicke eingeengt; der Syrup wird dann sofort mit 100 ccm heißem Alkohol versetzt. Nach 12stündigem Stehen hat sich ein reichlicher, gelber Niederschlag gebildet, der abgesaugt wird. Das Filtrat liefert bei weiterem Einengen zwischen 260° und 330° schmelzende Gemenge. Der Niederschlag wird im Soxhletapparat mit 300 ccm Alkohol extrahiert. Nach einigen Stunden ist alles gelöst; die Lösung wird dann sofort eingeengt, bis sich Krystalle auszuscheiden beginnen; beim Stehen scheidet sich der Körper in gelben Nadeln ab, die u. d. M. wie die Nadeln des Hydrats aussehen. Die Mutterlauge liefert wieder zwischen 260° und 330° sinternde und schmelzende Gemenge.

0,1452 g gaben 0,3884 g CO_2 und 0,0616 g H_2O.
0,1349 g gaben 0,361 g CO_2 und 0,0536 g H_2O.
0,2557 g verbrauchten 6,65 ccm N/10 = 9,975 mg.

	Ber. für $C_{21}H_{14}O_5$:	Gef.:		
C	72,83	72,95	72,98	— %
H	4,04	4,71	4,42	— „
CH_3	4,33	—	—	3,90 „ .

Monomethylester vom Schmp. 282°.

Das beim Durchschütteln mit Essigester (s. oben) Ungelöste aus drei Darstellungen wird im Soxhletapparat 8 bis 12 Stunden lang mit Äther extrahiert, der nur geringe, die Weiterverarbeitung nicht lohnende Mengen Substanz entzieht. Das im Äther Ungelöste wird mit 300—400 ccm kaltem Aceton auf der Maschine 1—2 Stunden lang geschüttelt. Die Acetonlösung hinterläßt zwischen 260° und 330° schmelzende Gemenge. Ungelöst bleibt der Ester vom Schmp. 282°—283° in fast reinem Zustand als rotes Pulver. Zur Analyse wurde im Soxhletapparat mit Alkohol extrahiert. Aus Alkohol violett glänzende dunkelrote Kryställchen, u. d. M. Prismen mit beiderseits aufgesetzten Pyramiden oder rhombische oder hexagonale Blättchen. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien.

0,1155 g gaben 0,3082 g CO_2 und 0,045 g H_2O.
0,1384 g gaben 0,3703 g CO_2 und 0,0547 g H_2O.
0,2951 g verbrauchten 9,15 ccm N/10 = 13,725 mg.

	Ber. für $C_{21}H_{14}O_5$:	Gef.:		
C	72,83	72,77	72,97	— %
H	4,04	4,32	4,39	— „
CH_3	4,33	—	—	4,65 „ .

Tetramolekularer Methyläther vom Schmp. 330°—333°.

Die Mutterlaugenrückstände, die zwischen 260° und 330° schmelzende Gemenge ergeben haben, werden ebenso wie die bei der Methylierung mit Jodmethyl erhaltenen, als zwischen 260°—330° schmelzend bezeichneten behandelt.

0,1462 g gaben, bei 140° getrocknet, 0,3878 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.

	Ber. für $(C_{20}H_{12}O_5)_3C_{21}H_{14}O_5$:	Gef.:
C	72,42	72,34 %
H	3,72	4,10 „ .

Monomethylester vom Schmp. 282° aus Fluorescein und methylalkoholischer Salzsäure.

10 g Fluorescein werden mit 100 ccm Methylalkohol und 10 ccm rauchender Salzsäure 6 Stunden lang am Rückfluß-

kühler gekocht. Das zuerst ausgeschiedene Chlorid löst sich beim Kochen völlig auf. Nach dem Erkalten wird die Lösung samt dem ausgeschiedenen Chlorid mit Ammoniak alkalisch gemacht. Der Ester wird dann entweder mit Kohlensäure ausgefällt, oder es wird das Ganze mit Essigsäure angesäuert, der Niederschlag durch Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbad in leicht filtrierbare Form gebracht, abgesaugt und mit Äther und Aceton wie der mit Dimethylsulfat dargestellte Ester behandelt.

Chlorid des Monomethylesters vom Schmp. 282°.

Darstellung wie das Resorcinbenzeinchlorid.[1]) Orangegelbe Nadeln, die sich gegen 260° zersetzen. —

0,1644 g gaben 0,3953 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.
0,1424 g gaben 0,0518 g AgCl.

	Ber. für $C_{21}H_{14}O_5$.HCl:	Gef:
C	65,88	65,57 %
H	3,92	4,06 „
Cl	9,28	8,99 „ .

Chlorid des Monomethyläthers vom Schmp. 272°.

Darstellung wie oben. Bräunlichgelbe Nädeln. Die Zusammensetzung entspricht genau der des trimolekularen Chlorids des Dimethyläthers 208°.[2]) Das Salz schäumt zuerst gegen 190°, erstarrt wieder, schäumt nochmals gegen 230° und schmilzt ruhig gegen 250°. Das Chlorid des Monomethyläthers 266° verhält sich ebenso; es krystallisiert ebenfalls in bräunlichgelben Nadeln.

0,166 g gaben 0,3878 g CO_2 und 0,0678 g H_2O.
0,1501 g gaben 0,0408 g AgCl.

	Ber. für $(C_{21}H_{14}O_5)_3 + 4H_2O + 2HCl$:	Gef.:
C	63,90	63,71 %
H	4,39	4,66 „
Cl	6,00	6,69 „ .

Natriumsalz des Monomethyllaktonäthers.

1 g Stangennatrium wird in 50 ccm Wasser gelöst und darin bei Wasserbadwärme 4 g Lakton. In die heiße Lösung werden weitere 4 g Lakton eingetragen; dann wird über Nacht stehen gelassen und darauf vom Ungelösten abfiltriert. Das

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 277 (1912). [2]) Daselbst S. 283 (1912).

Filtrat wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingeengt und schließlich bei 150° getrocknet. Dunkelschwarzrote Masse.

0,1996 g gaben 0,0404 g Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{21}H_{11}O_5Na$:	Gef.:
Na	6,25	6,55 %.

Natriumsalz des Monomethyläthers vom Schmp. 266°.

Genau wie der Laktonäther. Dunkelschwarzrote Masse.

0,1992 g gaben 0,0414 g Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{21}H_{11}O_5Na$:	Gef.:
Na	6,25	6,73 %.

Natriumsalz des Monomethyläthers vom Schmp. 265°.

Wie oben. Schwarzrote Masse. Das Salz wurde einmal auch beim Einengen als gelbes Blättchenpulver erhalten (Analyse 2).

0,1594 g gaben 0,3546 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.
0,4793 g gaben 0,1244 g Na_2SO_4.
0,5809 g gaben 0,1478 g Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{21}H_{13}O_5Na + 2H_2O + C_{21}H_{13}O_5Na + 2H_2O = C_{42}H_{38}O_{14}Na_2$:	Gef.:	
C	60,72	60,67	— %
H	3,97	4,86	— „
Na	8,31	8,40	8,46 „ .

Natriumsalz des Monomethyläthers vom Schmp. 272°.

Wie oben. Die 4 g Substanz lösen sich nicht völlig in der Natronlauge. Schwarzrote Masse. Alle Salze lösen sich klar in Wasser; Kohlensäure fällt daraus die freien Säuren aus.

0,2 g gaben 0,07 g Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{21}H_{13}O_5Na_2 + H_2O$:	Gef.:
Na	11,27	11,33 %.

Zerlegung des Chlorids des Dimethyläthers vom Schmp. 208°.

10 g des Dimethyläthers 208° werden in einem Gemisch von 60 ccm Alkohol und 30 ccm starker Salzsäure warm gelöst; die Lösung wird filtriert und mit 45 ccm Wasser versetzt. Nach 12 Stunden wird das Chlorid, das sich bis dahin fast quantitativ in Nadeln ausgeschieden hat, abgesaugt. Nach dem Trocknen im Exsiccator wird es im Trockenkasten in

einem Schälchen allmählich bis auf 250° erhitzt. Überschüttet man die nach dem Erkalten gepulverte Schmelze mit kaltem Alkohol, so wandelt sich das gelbe Pulver zunächst in eigentümliche dunkelrote glasklare, aber weiche Massen um, die wie Krystalle aussehen und allmählich in Lösung gehen. Die Masse ist noch stark salzsäurehaltig. Scheiden sich aus der Lösung alsbald Flocken aus, so werden dieselben abfiltriert und wie der in Alkali (s. unten) nicht gelöste Teil behandelt. Die alkoholische Lösung wird in verdünnte, wäßrige Natronlauge gegossen. Die ausgeschiedenen graugelben Flocken werden zweimal mit 100 ccm 2—3 prozent. wäßriger Salzsäure gekocht und kochend filtriert. Der getrocknete Rückstand wird mit Benzol kalt geschüttelt; der Benzolrückstand in kochendem Alkohol gelöst. Aus dem Alkohol scheiden sich die farblosen Blättchen des Dimethyläthers vom Schmp. 198° aus. Die wäßrige, salzsaure Lösung liefert neben wenig unverändertem Dimethyläther vom Schmp. 208° eine Verbindung, die gegen 170° unter Schäumen schmilzt und wahrscheinlich dem gemischten Äther[1]) entspricht. Die alkalische Lösung liefert als in der Menge weitaus vorwiegendes Produkt der Reaktion Monomethyläther..

Fluorescintrimethyläther.

5 g Fluorescin[2]) werden in 20 g 33 prozent. Kalilauge auf dem Wasserbad gelöst und 10 ccm wasserbadwarmes Dimethylsulfat zugegeben. Nach dem Erkalten wird zweimal mit Wasser erwärmt und dann mit verdünnter, kalter Alkalilauge behandelt. Der ungelöste, im Exsiccator getrocknete Teil wird im Soxhletapparat mit Äther extrahiert. Aus dem Äther scheidet sich die Trimethylverbindung in schönen Kryställchen ab; sie werden, ebenso wie der Ätherrückstand, aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine Prismen oder Blättchen. Schmp. 136°. Unlöslich in wäßrigen Alkalien und Säuren.

0,2244 g gaben 0,6008 g CO_2 und 0,1096 g H_2O.
0,1462 g gaben 0,392 g CO_2 und 0,0734 g H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{20}O_5$:	Gef.:	
C	73,40	73,01	73,49 %
H	5,31	5,42	5,57 „ .

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 278 (1912). [2]) Das. 85, 268 (1912).

Fluorescinmonomethyläther.

Die bei der Methylierung erhaltene alkalische Lösung (s. oben) wird angesäuert, ausgeäthert, der Äther mit Benzol versetzt und verjagt. Scheidet sich aus dem Benzol ein Lack ab, so wird entweder wie unten bei den Reduktionen verfahren oder so oft vom Lack abgegossen, bis sich reine, benzolhaltige Krystalle bilden. Das Benzol wird bei 120°—125° abgespalten.

0,1526 g gaben 0,4247 g CO_2 und 0,0742 g H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{16}O_5 + C_6H_6$:	Gef.:
C	76,05	75,90 %
H	5,16	5,40 „ .

Bei einer andern Methylierung schieden sich aus dem Benzol sofort spießige Krystallblättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 204°—205° schmolzen und sich wie das Reduktionsprodukt des Dimethyläthers vom Schmp. 198° verhielten.

Reduktion der Fluoresceinäther.

5 g Äther werden mit 50 ccm Eisessig und 10—15 g Zinkstaub $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht; dann wird kochend in $^3/_4$—1 l Wasser, am einfachsten gleich in einen Scheidetrichter hinein, filtriert und mit Eisessig nachgewaschen. Nach dem Erkalten werden 50—100 ccm gesättigte Ammoniumsulfatlösung zugesetzt, nun wird mit 300—400 ccm Äther ausgeäthert; der Äther wird dann noch dreimal mit Wasser und schließlich mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung durchgeschüttelt. Der Äther wird mit 100 ccm Benzol versetzt und abdestilliert. Das Benzol überläßt man nun in einer Krystallisierschale sich selbst; meistens scheiden sich dabei Wassertropfen ab, die durch Abgießen, Abfiltrieren oder Abtupfen mit Filtrierpapier entfernt werden. Wenn sich das Reduktionsprodukt als Lack niedersetzt, wird frisches Benzol zugefügt und mit dem Glasstab unter Reiben gerührt; die abgeschiedene, zuerst wachsweiche Masse erstarrt beim Stehen krystallinisch; hat man, gleich nachdem die überstehende Lösung klar geworden, die Lösung abfiltriert, so scheiden sich aus dem Filtrat gewöhnlich schön ausgebildete Einzelkrystalle oder zusammenhängende Krusten von Krystallen ab. Die Monoäther

mit freiem Carboxyl geben, wie Fluorescin selbst, nachdem sie über die Benzolkrystalle gereinigt sind, auch aus Alkohol Krystalle, feine, weiße Nädelchen, die aber erst bei fast völligem Verdunsten des Alkohols auskrystallisieren. Die Äther mit Laktonschluß vom Schmp. 257° und 198°, sowie die mit verestertem Carboxyl vom Schmp. 208° und 282° können entweder auf die gleiche Weise gereinigt werden; man krystallisiert dann am besten die aus Benzol erhaltenen Krystalle nochmals aus Alkohol um; oder man ersetzt das Benzol von vornherein durch Alkohol.

Monomethyllaktonäther 257°, reduziert.

Aus Benzol kleine Krystalle, aus Alkohol Nadeln. Schmp. 205°—206°. Bei 120° getrocknet, weiß bleibend.

0,155 g gaben 0,4111 g CO_2 und 0,0691 g H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{16}O_5$:	Gef.:
C	72,41	72,33 %
H	4,59	4,95 „ .

Monomethyläther 266°, reduziert.

Schöne Krystalle aus Benzol, die bei 120°—125° unter Gelbfärbung das Benzol abgeben.

Schmp. des bei 130°—140° getrockneten Äthers 165°—166°.

0,1387 g gaben, bei 140° getrocknet, 0,368 g CO_2 und 0,0614 g H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{16}O_5$:	Gef.:
C	72,41	72,35 %
H	4,59	4,98 „ .

Monomethyläther 265°, reduziert.

Schöne Krystalle aus Benzol. Schmp., auf dem Wasserbad getrocknet, 132°—133°, bei 140° getrocknet, 169°—170°.

0,1420 g gaben, exsiccatortrocken, 0,4092 g CO_2 und 0,0668 g H_2O

	Ber. für $C_{21}H_{16}O_5 + 2C_6H_6$:	Gef.:
C	78,57	78,59 %
H	5,55	5,22 „ .

Monomethyläther 272°, reduziert.

Schöne Krystalle aus Benzol. Schmp., bei 140° getrocknet, 173°—174°.

0,1614 g gaben, bei 140° getrocknet, 0,4273 g CO_2 und 0,0638 g H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{16}O_5$:	Gef.:
C	72,41	72,20 %
H	4,59	4,39 „ .

Monomethylester 282°, reduziert.

Die Krystalle aus Benzol schmelzen bei 83°—84°, schäumen gegen 110°, erstarren wieder und schmelzen dann bei 190° bis 191°. Aus Alkohol Kriställchen (keine Nadeln), die über 110° schäumen nnd bei 190°—191° schmelzen.

0,1380 g, aus Alkohol, gaben 0,3546 g CO_2 und 0,0706g H_2O.
0,1725 g, aus Alkohol, gaben 0,04422 g CO_2 und 0,0882 g H_2O.
0,16 g, bei 140° getrocknet, gaben 0,4246 g CO_2 und 0,068 g H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{16}O_5 + C_2H_5.OH$:	Ber. für $C_{21}H_{16}O_5$:	Gef.:		
C	70,05	72,41	70,07	69,91	72,37 %
H	5,58	4,59	5,68	5,68	4,72 „ .

Tetramolekularer Methyläther 330°—333°, reduziert.

Schöne Krystalle aus Benzol, die im Schmelzpunktröhrchen kurz über 100° das Benzol abspalten; die Krystalle verlieren auf dem Wasserbad das Benzol und verwittern auch schon allmählich in der Kälte. Die benzolfreie Substanz sintert über 220° (H_2O-Abspaltung?) und schmilzt bei 237°—238°. Einmal wurden aus einer langsam verdunstenden, stark verdünnten Benzollösung sehr eigenartige Krystalle erhalten; bis zu $^1/_2$ cm große, ovale, spielzeugschachtelähnliche Krystalle mit glatter, spiegelnder Seitenfläche; ringsum auf Ober- und Unterseite in der Mitte eine Linie quer durch (ganz flacher Winkel); an den beiden ovalen Enden der Oberfläche bei manchen Kristallen kurze, vom Rand in der Richtung nach der Mitte zu strahlig verlaufende Furchen.

0,1519 g, aus Benzol, gaben 0,431 g CO_2 und 0,0746 g H_2O.
0,1348 g, aus Benzol, gaben 0,3855 g CO_2 und 0,0654 g H_2O.
0,1602 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,42 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.

	Ber. für $(C_{20}H_{14}O_5)_2.C_{21}H_{16}O_5 + H_2O$: $+ 8C_6H_6$	Ber. für $(C_{20}H_{14}O_5)_2.C_{21}H_{16}O_5 + H_2O$: (ohne C_6H_6)	Gef.:		Gef.: bei 140° getr.
C	77,71	71,05	77,63	77,99	71,50 %
H	5,42	4,38	5,47	5,39	4,20 „ .

Dimethyläther 197°, reduziert.

Nadeldrusen aus Alkohol, erst bei starkem Einengen auskrystallisierend. Schmp. 204°. Gibt mit 15prozent. Natronlauge ein in der Natronlauge schwer, in Wasser leicht lösliches Natriumsalz.

9,1316 g gaben 0,3536 g CO_2 und 0,0642 g H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{18}O_5$:	Gef.:
C	72,92	73,27 %
H	4,97	5,42 „ .

Dimethyläther 208°, reduziert.

Schöne dicke Krystalle aus Äther, Benzol oder Alkohol. Schmp. 165°. Zunächst in Alkalien nicht löslich; bei längerem Stehen tritt Lösung ein.

0,1756 g gaben 0,4686 g CO_2 und 0,0807 g H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{18}O_5$:	Gef.:
C	72,92	72,77 %
H	4,97	5,10 „ .

Oxydation der Fluorescintrimethylverbindung.

In die kochende Lösung von 5 g Trimethyläther in 70 ccm Eisessig werden 25 g Bleisuperoxyd eingetragen. Die Eisessiglösung wird in Wasser filtriert und der Niederschlag in Äther aufgenommen. Der Ätherrückstand, aus Benzol und Alkohol umkrystallisiert, schmilzt bei 197°—198° und besitzt die Eigenschaften des Dimethylfluoresceinäthers vom gleichen Schmelzpunkt.

Oxydation des Reduktionsproduktes des Dimethyläthers 208°.

Auf dieselbe Weise wie das Trimethylfluorescin behandelt, liefert die Verbindung ein in Äther unlösliches Bleisalz, das das Blei sehr hartnäckig festhält. Es wurde mit alkoholischer Salzsäure ausgekocht, die Lösung nach dem Erkalten filtriert und mit viel Wasser versetzt. Der braune Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser ausgekocht. Enthält er dann noch Asche, wird die Behandlung mit alkoholischer Salzsäure wiederholt.

0,1454 g gaben 0,3606 g CO_2 und 0,056 g H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_7$:	Gef.:
C	67,34	67,65 %
H	4,08	4,27 „ .

Besser ist die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd. 5 g des Äthers wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und im Sandbad zum Kochen gebracht. Dann werden nach Entfernung der Flamme 10 ccm Perhydrol zugefügt. Alsdann beginnt die

Reaktion, die unter Dunkelrotfärbung allmählich sehr lebhaft wird. Die Lösung wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Die hellroten Flocken werden auf Zusatz von Ammoniak dunkelbraun, ohne in Lösung zu gehen; Natronlauge löst in der Wärme zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit; Säuren fällen daraus schmutzig braungelbe Flocken. Die hellroten Flocken wurden ausgeäthert; der Äther nimmt sie mit schöner, dunkelroter Farbe auf. Der Äther, mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, hinterläßt einen Rückstand, der sich leicht in kaltem Äthyl- und Methylalkohol, Äther, Essigester und Aceton löst. Er wurde mit Benzol gekocht; darin ist ein Teil schwer löslich und scheidet sich nach dem Erkalten wieder ab; ein Teil ist schon in kaltem Benzol leicht löslich. Fast alle Lösungen hinterlassen Lacke, die Lösung des benzolschwerlöslichen Teiles in Methylalkohol manchmal auch ein schwarzrotes Pulver. Die analysierten Substanzen wurden bei 140° getrocknet. Der in Benzol kalt leichtlösliche Teil scheint ein Anhydrid des schwerlöslichen zu sein. Gegen 200° tritt bei beiden Zersetzung ein.

0,172 g (in Benzol schwer löslich) gaben 0,4234 g CO_2 u. 0,0688 g H_2O.
0,1378 g (in Benzol leicht löslich) gaben 0,3490 g CO_2 u. 0,054 g H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_7$:	für $C_{44}H_{30}O_{13}$:	Gef.:	
C	67,65	69,47	67,13	69,07 %
H	4,27	3,94	4,44	4,35 „ .

Über einen roten Indigo, den 4,4'-Dimethyl-5,5'-dichlorindigo;

von

Franz Kunckell und Richard Lillig.

[Mitteilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

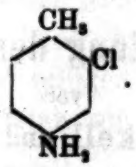
Auf die schon mitgeteilte Arbeit und die Dissertation Richartz[1]) hin untersuchten wir auch die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf 2-Chlor-4-acettoluid, das uns die Höchster Farbwerke in entgegenkommenster Weise als Rohprodukt zur Verfügung stellten. Diese Arbeit war von Erfolg, denn leicht gelangten wir zu dem roten bis rotvioletten Dimethyldichlorindigo.

Das Rohprodukt der Farbwerke schmolz bei 89° und wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Äther-Ligroin gereinigt. Das reine 2-Chlor-4-Acettoluid bildete schneeweiße Krystallnadeln, die bei 104° schmolzen und in Äther, Chloroform, Alkohol, Aceton und Essigäther leicht, in Benzol und Ligroin aber schwer und in Wasser unlöslich waren.

0,1472 g gaben 0,1156 g AgCl.

$C_9H_{10}ONCl$. Ber. 19,35 Gef. 19,34 % Cl.

Um die Konstitution obiger Verbindung absolut sicher zu beweisen, stellten wir durch Kochen der Verbindung mit 20prozent. Salzsäure das 2-Chlor-p-toluidin als gelbes, bei 236°—238° siedendes Öl, das in der Literatur bekannt ist, her,



0,2020 g gaben 0,2036 g AgCl.

C_7H_8NCl. Ber. 25,08 Gef. 24,95 % Cl.

Durch Einwirkenlassen von 15 g Aluminiumchlorid auf 10 g Chloracetylchlorid und 5 g o-Chlor-p-acettoluid in

[1]) Inaug.-Dissert., Rostock 1910. Dies. Journ. [2] 86, 429 (1912).

Schwefelkohlenstoff und Zersetzen der Doppelverbindung mit verdünnter Salzsäure hinterblieb eine graugelbe, bröcklige Masse, die aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 163° schmelzende, weißgelbe Krystalle lieferte, die leicht in Alkohol, Äther und Chloroform löslich waren.

0,1106 g gaben 0,1100 g AgCl.
0,1282 g gaben 6,0 ccm N bei 20° und 761 mm.

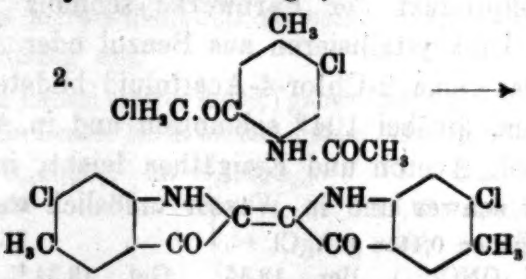
$C_{11}H_{11}O_2NCl_2$. Ber. 27,3 Gef. 27,1 % Cl
„ 5,38 „ 5,3 „ N.

Die Base $C_6H.Cl.(CH)_3.NH_2.CO, CH_2Cl$ krystallisierte aus Methylalkohol in gelben Nadeln, die bei 118° schmolzen und in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich waren.

0,1006 g gaben 0,1310 g AgCl.

$C_9H_8ONCl_2$. Ber. 32,5 Gef. 32,4 % Cl.

Durch Kochen des o-Chlor-m-chloracetyl-p-acettoluids mit ungefähr 5 prozent. Natronlauge und Oxydation durch den Sauerstoff der Luft bildete sich der rote bis rotviolette Dimethyldichlorindigo,



Die Arbeit ist weiter fortgesetzt und hat viele Neuerungen ergeben, die später publiziert werden.

Rostock, August 1912.

Rationelle Darstellung der Benzolhomologen;

von

Franz Kunckell und Georg Ulex.

[Mitteilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

Die Benzolhomologen sind sehr eingehend studiert und von den verschiedensten Forschern[1]) auf verschiedenen Wegen

[1]) Ann. Chem. 129, 369; 131, 303; Ber. 21, 3185 (Fittig); Ann. Chem. 235, 207; Ber. 14, 2624; 16, 1745; 29, 2884; (Friedel-Crafts) usw.

erhalten worden, sodaß es kaum noch nötig erscheint, über diese Körperklasse zu arbeiten und zu schreiben. Der erstere von uns hat bei der Darstellung von aromatischen Aminoketonen eingesehen, daß es oft energischer Reaktion bedarf, um die Friedel-Craftssche Synthese mit aromatischen Acidylaminen und Säurehalogeniden auszuführen. Jener hat gefunden, daß man die Reaktion mit höher siedenden Säurehalogeniden leichter durchführen kann bzw. zustande bringt, als mit einem niedriger siedenden Produkte. So liefert z. B. Acetylbromid mit Acetanilid und Aluminiumchlorid leicht das p-Acetaminoacetophenon,

$$C_6H_5.NH.CO.CH_3 \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}NH.COCH_3\ 1)\\ CO.CH_3\ 4)\end{cases},$$

während das Acetylchlorid diese Reaktion nicht eingeht. Acetylchlorid siedet bei 56°, Acetylbromid bei 81°.

Wir haben nun gefunden, daß anstelle von Halogenalkylen die Ester der Chlorkohlensäure, die bei der Friedel-Craftsschen Synthese reagieren wie Halogenalkyle, aber höher sieden als diese und wahrscheinlich erst bei energischer Reaktion in diese übergehen, mit dem besten Erfolge zu verwenden sind.

Um uns ruhiges Weiterarbeiten zu sichern, geben wir vorläufig diese Mitteilung und werden später einhender über alle unsere Befunde berichten.

Renie[1]) ließ 1881 chlorkohlensaures Äthyl auf Benzol im Beisein von Aluminiumchlorid einwirken und erhielt Äthylbenzol; weitere Arbeiten auf diesem Gebiete sind von demselben Chemiker bisher nicht erschienen.

Wir verwandten zu unseren Arbeiten chlorkohlensaures Methyl, Äthyl, Propyl, Isobutyl und Amyl, andererseits die leicht zugänglichen und billigen Benzolderivate.

Im allgemeinen arbeiteten wir zu Beginn nach folgender Methode:

Wir mischten den Kohlenwasserstoff mit dem Chlorkohlensäureester und trugen in diese Lösung pulverisiertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen, und zwar meistens

---

[1]) Journ. of the chem. soc. 41, 33.

dieselbe Gewichtsmenge Ester und Aluminiumchlorid, ein. Als Verdünnungsmittel nahmen wir anfangs Ligroin oder Petroläther, sahen aber bald ein, daß keine Verdünnung nötig war. Nach mehreren Synthesen bemerkten wir, daß ganz verschiedene Kohlenwasserstoffe gebildet werden, wenn man anders verfährt.

Während nach der obigen Darstellungsweise meist mehrere Radikale in den Benzolkohlenwasserstoff treten, so wird hauptsächlich nur ein Substituent von dem Kohlenwasserstoff aufgenommen — und es bildet sich nur wenig eines mehrfach substituierten Kohlenwasserstoffes — wenn man auf folgende Weise die Umsetzung vor sich gehen läßt. Wir erhielten z. B. wie folgt aus Benzol Toluol, aus Toluol Xylol und aus Toluol Isobutyltoluol usw. Der Kohlenwasserstoff wurde mit der berechneten Menge feingepulvertem Aluminiumchlorid gemischt, die Mischung mit Eis gekühlt und dann tropfenweise der notwendige Ester zugesetzt.

Nach der letztgenannten Methode entstanden aus 20 g Benzol, 40 g chlorkohlensaurem Methyl und 40 g Aluminiumchlorid etwa 10 g Toluol und 5 g Xylol neben wenig eines höher siedenden Produktes.

Aus 20 g Toluol erhielten wir nach Darstellungsweise I wenig Xylol und fast ausschließlich zwischen 150°—180° siedende Trimethylbenzole.

25 g Benzol lieferten nach Angabe I mit 20 g chlorkohlensaurem Äthylester hauptsächlich Diäthylbenzole, zwischen 180°—190° siedend.

25 g Toluol (Methode I) mit 10 g Äthylester ergaben nur Diäthyltoluol (Sdp. 200°—203°).

Eine genaue und eingehendere Mitteilung über diese Kohlenwasserstoffe und deren Darstellungsweise werden wir bald bringen. Erwähnen möchten wir hier nur, daß die Isobutyl- und Amylester der Chlorkohlensäure bessere Ausbeute liefern, als ihr Methyl- und Äthylester.

Rostock, August 1912.

Mitteilung aus dem Technischen Laboratorium der Universität Kiew.

Über eine neue Bestimmungsmethode des Ortes der doppelten Bindung;

von

Joh. Jegorow.

Alle Methoden, die zur Bestimmung des Ortes der doppelten Bindung in den ungesättigten Verbindungen dienen, zeichnen sich dadurch aus, daß bei ihrer Anwendung sowohl Produkte einer weiteren Oxydation, als auch anormale Oxydationsprodukte entstehen. Nur die Methode von C. Harries ist fast vollständig frei von diesen Fehlern.

Die Produkte der weiteren Oxydation sind das Resultat der stets anwesenden freien, sozusagen überschüssigen Menge des Oxydationsmittels. Es ist nun nicht möglich, diesen Überschuß zu vermeiden, da die Oxydation derart verläuft, daß stets der eine Teil der zu oxydierenden Substanz vom Oxydationsmittel noch unberührt bleibt, während der andere Teil in dieser Zeit nicht nur die erste Phase der Oxydation durchgemacht, sondern bereits eine weitere Oxydation erlitten hat. Dieser Umstand erklärt, weshalb immer ein Teil der ungesättigten Verbindung an der Reaktion noch nicht teilgenommen hat, während der andere in der Oxydation schon zu weit vorgeschritten ist.

Der zweite Fehler all dieser Methoden — die anormalen Oxydationsprodukte — wird durch Umlagerung bedingt. Die einzige Erklärung dieser Umlagerungserscheinungen findet man in der Annahme einer Abspaltung und darauf folgenden Wiedervereinigung, nur in anderer Richtung, von Wasser oder irgend einer anderen Verbindung, z. B. Schwefelsäure. In diesem Falle erhält man, als Zwischenprodukt, eine Verbindung mit mehrfacher Bindung oder aber cyclischen Charakters. Jedesmal also, wenn bei der Oxydation irgend einer Verbindung Bedingungen gegeben sind, welche die Bildung

ungesättigter Verbindungen begünstigen, können diese Umlagerungserscheinungen auftreten. Besonders günstige Bedingungen in dieser Hinsicht sind das Vorhandensein eines alkalischen oder eines sauren Mittels (meist Schwefelsäure).

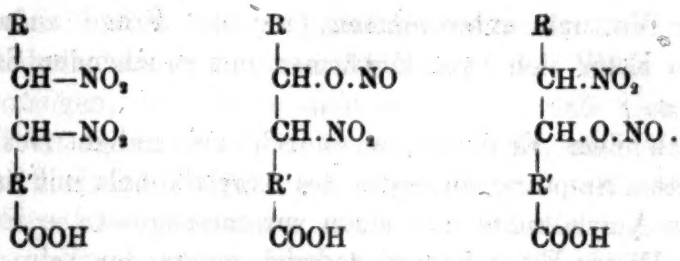
Frei von diesen Nachteilen wäre diejenige Methode, bei welcher die ungesättigte Verbindung, durch den zu ihrer Oxydation nötigen Sauerstoff, von selbst in eine Verbindung gesättigten Charakters übergehen und das Mittel, in welchem die Reaktion verliefe, neutral bleiben würde. Die so erhaltene Verbindung würde sich dann auf Kosten des in ihrem Molekül bereits enthaltenen Sauerstoffs weiter oxydieren, d. h. der Spaltungsprozeß wäre somit ein Selbstoxydationsprozeß. Eine solche Methode ist die Spaltungsmethode der Ozonide von C. Harries (1903). Eine andere Methode könnte die von mir [1]) im gleichen Jahre 1903 vorgeschlagene Spaltungsmethode der Produkte der Addition von Stickstoffoxyden (Stickstofftetroxyd) an die ungesättigten Verbindungen sein.

In meiner Untersuchung „Über die Einwirkung des Stickstofftetroxyds auf die ungesättigten Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$" [2]) habe ich nachgewiesen, daß bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf die ungesättigten Säuren salpetrigsaure Ester der Nitro-oxysäuren entstehen, von allgemeinen Formeln $R-CH.(ONO)-CH(NO_2).R'.COOH$ oder $R-CH(NO_2)CH(ONO).R'.COOH$, wo R gleich C_nH_{2n+1} und R' gleich C_nH_{2n} ist. Eine Ausnahme bildet nur die Allylessigsäure, welche eine Dinitroverbindung gab. Aller Wahrscheinlichkeit nach hatte ich es sowohl mit salpetrigsauren Estern der Nitro-oxysäuren, als auch mit Dinitrosäuren zu tun. Daß nun in den einzelnen Fällen nicht alle diese Substanzen gefunden wurden, erklärt sich erstens durch die Schwierigkeit ihrer Trennung, und zweitens dadurch, daß in einigen Fällen sich vorwiegend die einen, in anderen Fällen aber die anderen Substanzen bildeten. Immerhin muß angenommen werden daß bei der Einwirkung des Stickstofftetroxydes auf die ungesättigten Säuren sich folgende Produkte bilden können:

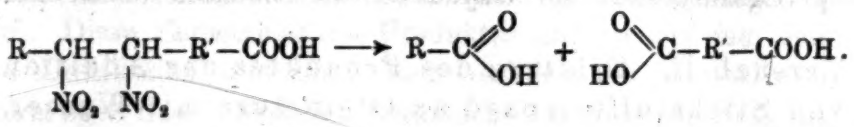
---

[1]) Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 35, 716 (1903).

[2]) Das. 35, 358, 466, 482, 965, 973 (1903).



Bei weiteren Untersuchungen zeigte sich, daß alle diese Additionsprodukte bei dem Erhitzen in einem zugeschmolzenen Rohr im Laufe von 3—4 Stunden mit 2—3 Volumen rauchender Salzsäure zerfallen, und daß diese charakteristische Eigenschaft durch folgende Reaktion dargestellt werden kann:



Was nun den Verlauf des Spaltungsprozesses selbst betrifft, so ist es erst in letzter Zeit gelungen, ihn zu erklären. Wenn man das obige Schema genauer betrachtet, so sieht man, daß die Reaktion auf eine Umwandlung des die $-NO_2$-Gruppe tragenden Kohlenstoffs in eine Carboxylgruppe hinausläuft. Die Gruppe NO_2 aber kann eine verschiedene Struktur haben: $-NO_2$ oder $-ONO$. Um daher den Verlauf des Spaltungsprozesses aufzuklären, mußte die Umwandlung von C-Atomen mit diesen beiden Gruppen in die Carboxylgruppe aufgedeckt werden.

Die Tatsachen, welche der Aufstellung eines Schemas für den Verlauf des Spaltungsprozesses dieser Additionsprodukte zur Grundlage dienten, wurden durch folgende Versuche gewonnen.

Versuch I. Einwirkung von Salzsäure auf die salpetrigsauren Ester.

Obgleich man auch von vornherein, ohne besonderen Versuch, behaupten konnte, daß Salzsäure verseifend auf die salpetrigsauren Ester einwirken werde, und von diesen Estern außerdem bekannt war, daß sie so leicht zur Selbstoxydation neigen, daß sie in reinem Zustande nur unmittelbar nach ihrer Destillation erhalten werden können und beim Stehen leicht in Aldehyde und Säuren zerfallen, wurde doch ein be-

sonderer Versuch unternommen, um die Frage aufzuklären, ob diese Ester sich beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure oxydieren.

Nach dem Erhitzen von durch zweimalige Destillation gereinigtem Salpetrigsäureester des Amylalkohols mit Salzsäure habe ich Amylalkohol und einen zusammengesetzten Ester erhalten. Dieser Ester konnte dadurch entstanden sein, daß ein Teil des Alkohols unter diesen Umständen bis zur Valeriansäure oxydiert wurde, welche dann mit dem Amylalkohol in Reaktion trat. Auf alle Fälle ersieht man aus diesem Versuche, daß in den salpetrigsauren Estern der Sauerstoff des Salpetrigsäureesters zur Oxydation des Alkohols dienen kann.

Versuch II. Erhitzen des Produktes der Addition von Stickstofftetroxyd an Oleinsäure mit Wasser.

Das Additionsprodukt des Stickstofftetroxyds an die Oleinsäure, das das Aussehen eines ziemlich dickflüssigen Öles von hellgelber Farbe[1]) hatte, wurde in zugeschmolzenen Röhrchen mit dem dreifachen Volumen Wasser 18 Stunden lang auf 160°—170° erhitzt. Das äußere Aussehen ihres Inhalts veränderte sich sehr stark. Das Öl wurde bedeutend dickflüssiger, und es trat starke Braunfärbung ein; in der wäßrigen Flüssigkeit und an einigen Stellen der Rohrwände wurden Anhäufungen eines weißen krystallinischen Produktes bemerkt. Beim Öffnen des Röhrchens zeigte sich starker Druck. Das erhaltene Produkt wurde nun von der wäßrigen Flüssigkeit abgeschieden und ein Teil mit Wasserdampf übergetrieben, der andere Teil aber einer Reduktion unterworfen.

Bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf ging eine stark saure wäßrige Flüssigkeit mit Öltropfen über. Auf Grund dessen, daß diese Substanz mit Sodalösung Kohlensäure entwickelte, konnte man annehmen, daß es eine Säure sei; anderseits aber wiesen das Verhalten mit Eisenchlorid[2]) (Re-

[1]) Journ. Russ. Ph.-Ch. Ges. 35, 977 (1903).

[2]) Die Reaktion mit Eisenchlorid gelang nicht immer, obgleich jedesmal dieselbe Substanz und dasselbe Reagens gebraucht wurden. Wahrscheinlich spielt hier die Menge des Alkoholates eine bestimmte Rolle, denn jedesmal, wenn davon eine größere Menge genommen wurde, blieb auch die Reaktion aus.

aktion von M. Konowalow) und die explosiven Niederschläge von Alkoholat auf eine Nitroverbindung hin. Wäre die Substanz homogen, so könnte man annehmen, daß man es mit einer Nitrosäure zu tun habe; es ist jedoch das mit den Wasserdämpfen flüchtige Produkt ein Gemisch von mindestens zwei Substanzen: einer Fettsäure und einer Nitroverbindung. Zur Trennung dieser voneinander wurde die Destillation angewandt, wobei ein Teil der zur Verfügung stehenden Substanzmenge bei gewöhnlichem Druck zwei der Menge noch etwa gleiche Fraktionen ergab: I. Fraktion 200°—225°, II. Fraktion 225°—255°. Bald jedoch begann die Substanz sich zu zersetzen und im Fraktionskolben traten gelblich gefärbte Gase auf. Diese Zersetzung des Produktes dauerte bis zum Schluß der Destillation und im Kolben verblieb ein fast schwarzer, teerartiger Rest. Fraktion I war schwach gelblich, Fraktion II war dunkler gefärbt. Der Geruch der Fraktion II erinnerte mehr an die Fettsäuren als derjenige der Fraktion I. Beide Fraktionen gaben die Reaktion mit Eisenchlorid auf Nitroverbindungen, nur gelang die Reaktion mit der I. Fraktion häufiger und intensiver. Beide Fraktionen entwickelten mit warmer Sodalösung Kohlensäure. Aus diesen Reaktionen, die vergleichend durchgeführt wurden, ist ersichtlich, daß beide Fraktionen sich wenig voneinander unterscheiden und ebenso wie die Ausgangssubstanz ein Gemisch von Säure und Nitroverbindung bilden, nur daß in der I. Fraktion mehr Nitroverbindung enthalten ist als in der II. Fraktion, worauf auch die Stickstoffbestimmung in diesen Fraktionen hinweist.

	Ber. für	Gef.:	
	$C_9H_{19}NO_2$:	Fraktion 200°—225°	225°—255°
N	8,09	6,4	5,5 %.

In Anbetracht dessen, daß die Destillation bei gewöhnlichem Druck von einer Zerlegung der Substanz begleitet war, wurde ein Teil bei vermindertem Druck destilliert; bei 39 mm wurden folgende zwei Fraktionen erhalten: I 135°—148° und II 148°—153°; ein Teil der Substanz, der zum Schluß überging, erstarrte im Kühler. Der im Fraktionskolben nachgebliebene Rest bildete eine dunkle dickflüssige Masse, die beim Abkühlen mit Schnee fest wurde.

Destillat I 0,2207 g Substanz, vom Sdp. 135°—148° bei 39 mm Druck, gaben nach Dumas 9,7 ccm Stickstoff bei 17,5° und 742 mm, was einem Stickstoffgehalt von 5,05% entspricht.

Destillat II. 0,194 g, vom Sdp. 148°—153° bei 39 mm, gaben nach

derselben Methode 7,2 ccm Stickstoff bei 17,5° und 752 mm, 4,25 % N entsprechend.

	Ber. für $C_9H_{19}NO_2$:	Gef.: Fraktion 135°—148°	148°—155°
N	8,09	5,05	4,25 %.

Durch äußeres Aussehen, Geruch und Reaktionen unterschieden sich diese Fraktionen wenig, sowohl voneinander als auch von der durch Destillation bei gewöhnlichem Druck erhaltenen Substanz. Die Färbung war hellgelb (nur bei der Fraktion 135°—148° war diese Färbung sehr unbedeutend); der Geruch war unangenehm, an Fettsäuren erinnernd; beide Fraktionen gaben die Reaktion mit Eisenchlorid auf primäre Nitroverbindungen und schieden beim Erwärmen mit wäßriger Sodalösung Kohlensäure aus.

Wenn man das erhaltene Produkt auf Grund seiner Eigenschaften und der Analyse beurteilt, so könnte man glauben, daß es auch bei der Destillation unter vermindertem Druck nicht gelungen sei, das reine Produkt zu erhalten. In Anbetracht dessen versuchte ich, die Fettsäure von der Nitroverbindung zu trennen, indem ich die von M. J. Konowaloff ausgearbeitete Methode anwandte.

Die ersten, bei der Destillation unter gewöhnlichem und unter vermindertem Druck erhaltenen Fraktionen wurden in absolutem Alkohol gelöst und dann tropfenweise eine starke alkoholische Lösung von Natriumalkoholat so lange hinzugefügt, bis sich noch ein Niederschlag bildete. Das ausgeschiedene weiße Produkt wurde in Wasser gelöst, wobei sich eine rotbraune Lösung bildete. Die wäßrige alkalische Lösung wurde durch dreimaliges Schütteln mit Äther von den neutralen Produkten getrennt. Die erste Ätherportion hatte eine rötliche, die letzte aber eine schwachgelbe Färbung. Die wäßrige, von der ätherischen Lösung getrennte Flüssigkeit wurde, um die Nitroverbindung auszuscheiden, mit Kohlensäure gesättigt. Aber trotzdem die Kohlensäure sehr lange Zeit durchgeleitet wurde, schieden sich aus der wäßrigen Lösung doch nur einige Tropfen eines gelblichen Öles ab, das seiner geringen Mengen wegen nicht näher untersucht werden konnte. Daher ist die Frage, wo die Nitroverbindung geblieben ist, nicht zu beantworten. Vielleicht ging sie als Nitrolsäure in die ätherische Lösung über, die leider nicht untersucht wurde; möglich ist es auch, daß die Lauge die Nitroverbindung bei längerer Berührung zersetzt hat.

Aus allen diesen eben beschriebenen Versuchen konnte man also keinen Aufschluß über das Wesen der Nitroverbindung bekommen, die beim Erhitzen des Produktes aus

Stickstofftetroxyd und Oleinsäure mit Wasser erhalten wurde. Die Lösung dieser Frage wurde durch Reduktion der mit Wasserdampf flüchtigen Substanz erreicht.

Nachdem die flüchtigen Substanzen mit Wasserdampf abgetrieben waren, verblieb im Destillierkolben eine gelbliche wäßrige Flüssigkeit, auf welcher ein beim Abkühlen zu einem halbfesten Produkt erstarrendes Öl schwamm. Bei der Probe der wäßrigen Flüssigkeit auf Hydroxylamin wurden nur Spuren davon nachgewiesen.

Der im Destillierkolben von der Destillation mit Wasserdampf zurückgebliebene Rest wurde folgendermaßen verarbeitet. Nach vollständiger Entfärbung mit Tierkohle wurde die wäßrige Lösung durch einen Plantamourschen Trichter vom Öl getrennt, das Öl abermals mit Wasser gekocht und die wäßrige Lösung wieder abfiltriert. Diese Extraktion des Öles mit siedendem Wasser wurde noch einmal wiederholt. Die durchsichtigen, fast farblosen Filtrate wurden sämtlich vereinigt und auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum eingedampft. Das auf der Oberfläche der Flüssigkeit abgeschiedene gelbliche Öl erstarrte zu einem krystallinischen gelben Produkte, außerdem hatte sich aus der Lösung selbst eine weiße krystallinische Substanz ausgeschieden. Die Krystalle wurden einmal aus Alkohol und zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Es resultierten zarte Blättchen vom Schmp. 106°.

0,1059 g gaben bei der Verbrennung 0,085 g Wasser und 0,2237 g Kohlensäure, was 8,86 % Wasserstoff und 57,61 % Kohlenstoff entspricht

	Ber. für $C_9H_{16}O_4$:	Gef.:
C	57,4	57,61 %
H	8,5	8,86 „ .

Außerdem wurde die Substanz mit alkoholischer Kalilauge, Phenolphthalein als Indikator, titriert.

0,3004 g erforderten zur Neutralisation 17,1 ccm alkoholische Kalilauge, welche in 1 ccm 0,010627 g KOH enthielt, d. h. 0,182 g KOH, was 60,58 % entspricht. Nimmt man an, daß die Substanz eine zweibasische Säure ist, so erhält man für die Formel $C_9H_{16}O_4$ 60,0 % KOH.

Auf diese Weise kann man auf Grund der Analyse annehmen, daß die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige und im Kolben zurückgebliebene Substanz Azelainsäure ist, worauf auch ihr Schmp. (106°) hinweist.

Wie bereits erwähnt, wurde ein Teil der durch Erhitzen

des Additionsproduktes des Stickstofftetroxyds an die Ölsäure mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhaltenen Substanz einer Reduktion unterworfen. Zu diesem Zwecke gab man in einen Kolben, in welchem sich granuliertes Zinn befand, auf einmal die ganze, in ätherischer Lösung befindliche Substanz und fügte dann allmählich Salzsäure hinzu. Nach jedem Zugießen von Salzsäure trat eine starke Temperaturerhöhung ein und der Äther fing an, zu sieden. Die Reaktion wurde durch Kühlen gemäßigt, und als weiteres Hinzufügen von Salzsäure keine merkliche Temperaturerhöhung mehr hervorrief, wurde der Kolben 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich der Äther verflüchtigte. Bei Destillation mit Wasserdampf ging eine saure wäßrige Flüssigkeit über, auf deren Oberfläche Tropfen einer ölartigen Substanz schwammen, welche ammoniakalische Silberlösung reduzierte und mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung violett färbte. Nachdem alle neutralen und sauren Reduktionsprodukte zum größten Teile wegdestilliert waren, wurde der Rest mit einer starken Natronlösung übersättigt und abermals einer Destillation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen, wobei mit etwas Öl eine alkalische Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruche überging. Zum Destillate wurde nun Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzugefügt, wobei das Öl gänzlich in Lösung ging. Die salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Unter dem Mikroskope konnte man leicht feststellen, daß der Rückstand hauptsächlich Chlorammonium und irgend eine andere Substanz enthielt.

Zur Gewinnung der salzsauren Base wurde der trockne Rest mehrere Mal mit absolutem Alkohol behandelt, und der Rückstand der alkoholischen Lösung in einem Wurtzschen Kolben mit einer starken Lösung (1:1) von Kali versetzt. Unter Erhitzen entwich Ammoniak und nach weiterem Zusatz von trocknem Kali wurde durch Destillation die Base übergetrieben, eine dickliche Flüssigkeit, die schwer im Wasser löslich ist und den für die höheren Amine so charakteristischen Geruch besitzt; sie zieht Kohlensäure aus der Luft an, bildet dabei ein festes Carbonat und raucht mit Salzsäure. Die Base wurde dann mit Salzsäure übersättigt bis zur ausgesprochen sauren Reaktion und im Vakuum über Schwefelsäure und festem

Kali abgedampft; der Rückstand war eine feste, wenig krystallinische Substanz von rosaener Färbung. Beim Erhitzen in der Kapillare zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde die Substanz erst gelb, schließlich ganz schwarz und zeigte keinen festen Schmelzpunkt.

Das salzsaure Salz der Base wurde nun in das Chloroplatinat umgewandelt, indem zur wäßrigen Lösung des Salzes eine starke Platintetrachloridlösung zugefügt wurde. Der schwach gelbe Niederschlag, in dem Ammoniumchloroplatinat vermutet wurde, wurde nun abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim langsamen Abkühlen dieser eingeengten Lösung schieden sich goldgelbe Nadeln aus. Die Krystalle wurden mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, auf der Tonplatte getrocknet, und nach Erwärmen auf 80° analysiert:

I. 0,1260 g gaben nach dem Glühen 0,0353 g Platin = 28% Platin.

II. 0,1512 g, nochmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert und bei 90° bis zu konstantem Gewicht getrocknet, gaben nach dem Glühen 0,0424 g Platin = 28,05 %.

	Ber. für $(C_9H_{19}NH_2HCl)_2.PtCl_4$:	Gef.: I.	II.
Pt	27,94	28,0	28,05 %.

Ein anderes Präparat gab die gleiche Zusammensetzung.

0,1300 g Chloroplatinat, bei 80°—90° getrocknet, gaben beim Glühen 0,0362 g Platin = 27,85 % Platin.

	Ber. für $(C_9H_{19}NH_2.HCl)_2.PtCl_4$:	Gef.:
Pt	27,94	27,85 %.

Die durch Erhitzen des Salpetrigsäureesters der Nitrooxystearinsäure mit Wasser erhaltene Base war also Nonylamin.

Die saure wäßrige Flüssigkeit (s. oben) wurde durch Destillation von den Reduktionsprodukten getrennt und mit feuchtem Silberoxyd in einem Kolben mit Rückflußkühler erhitzt, wobei ein Silberspiegel entstand. Nach 4tägigem Kochen wurde das erhaltene Silbersalz mit Schwefelsäure zerlegt. Auf der wäßrigen Flüssigkeit sammelten sich Tropfen eines Öles, das mit Wasserdampf abgetrieben wurde. Das saure Destillat wurde mit Soda neutralisiert, wobei das mit dem Wasser übergegangene Öl in Lösung ging. Die bis auf ein kleines Volumen eingedampfte Lösung gab mit Silbernitrat ein Silbersalz, das

mit heißem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet, analysiert wurde.

0,3612 g gaben durch Glühen 0,1485 g Silber = 41,1 %.

	Ber. für $C_9H_{17}O_2Ag$:	$C_8H_{15}O_2Ag$:	Gef.:
Ag	40,75	43,03	41,1 %.

Wie bei der Untersuchung des mit Wasserdampf nicht flüchtigen, beim Erhitzen des salpetrigsauren Esters der Nitrostearinsäure mit Wasser erhaltenen Produktes erwähnt, wurde die im Kolben gebliebene ölartige Substanz mit Wasser behandelt, um die Azelainsäure auszuscheiden. Trotdem dieses Auslaugen einigemal wiederholt wurde, ging doch ein Teil der ölartigen Flüssigkeit nicht in Lösung. Dieses Öl enthielt Stickstoff; es wurde bei mehreren Versuchen erhalten (in geringen Mengen). Seine ätherische Lösung wurde in gleicher Weise wie beim Nitrononan durch Zinn und Salzsäure reduziert, daraufhin stark mit Wasser verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat vom Zinnsulfid wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Wasser verdünnt und mit Bleioxyd längere Zeit gekocht, um den größten Teil der Salzsäure, sowie des Ammoniaks und etwaiger flüchtiger Basen zu entfernen. Der von der Flüssigkeit getrennte Niederschlag des Bleichlorids wurde mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach Entfernen des Bleisulfids wurde das die freie Säure enthaltende Filtrat längere Zeit mit feuchtem Silberoxyd erhitzt, bis in den Dämpfen alkalische Reaktion nachgewiesen werden konnte. Nach Bildung eines Silberspiegels wurde vom Silberoxyd und Silberchlorid filtriert, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat auf ein kleines Volum eingedampft. Aus dem Sirup schieden sich nach langem Stehen Krystalle ab, die auf der Tonplatte mit wenig Wasser gewaschen, den Schmp. 102°—104° hatten und keinen Stickstoff enthielten. Wahrscheinlich lag Azelainsäure (Schmp. 106°) vor. Nach dem mehrmaligen Ausschütteln mit Äther wurde die Azelainsäure entfernt, der Sirup in schwacher Salzsäure gelöst und bis zur Trockne eingedampft. Der trockne Rest wurde mit Aceton behandelt und die eingedampfte Acetonlösung mit starker Platinchloridlösung versetzt. Das so erhaltene Chloroplatinat wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1135 g, bei 100° getrocknet, gaben durch Glühen 0,0296 g Platin = 26,0 %.

	Ber. für $[C_9H_{17}O_2.NH_2.HCl]_2PtCl_4$:	Gef.:
Pt	25,79	26,00 %.

Die erhaltene Base ist Aminononansäure, welcher, da sie Silberoxyd reduziert, wohl die Struktur der 9-Aminononansäure zukommt: $NH_2.CH_2.(CH_2)_6.CH_2.COOH$.

Wenn wir nun die Ergebnisse zusammenfassen, die bei der Untersuchung der Reaktion zwischen den Additionsprodukten der Oleinsäure und dem Stickstofftetroxyd einerseits und Wasser andererseits gewonnen wurden, so müssen wir feststellen, daß dieses Additionsprodukt unter dem Einflusse von Wasser in mit Wasserdampf flüchtige und nichtflüchtige Substanzen zerfällt. Zu den flüchtigen Substanzen gehören: Nitrononan, $CH_3.(CH_2)_7.CH_2.NO_2$ und Pelargon- oder Nonylsäure, $CH_3.(CH_2)_7.COOH$; zu den nichtflüchtigen gehören: Azelainsäure, $COOH.(CH_2)_7.COOH$ und Nitrononylsäure, $COOH.(CH_2)_7.CH_2.NO_2$.

Versuch III. Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf das Additionsprodukt des Stickstofftetroxyds an Oleinsäure.

Das Additionsprodukt des Stickstofftetroxyds an Oleinsäure wurde mit dem dreifachen Vol. rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren im Laufe von 5 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erhitzen wurden die Röhren geöffnet, wobei ein nicht brennbares Gas, das CO_2 enthielt, entwich. Der Inhalt der Röhren wurde mit Wasser verdünnt, mit Wasserdampf destilliert, das saure Destillat mit Barytwasser neutralisiert und das Baryumsalz aus heißem Wasser umkrystallisiert: die erhaltenen Krystalle wirkten stark auf polarisiertes Licht ein.

I. 0,1524 g Salz, bei 70° getrocknet, gaben beim Glühen 0,0668 g Baryumcarbonat = 30,5 % Ba.

II. 0,1641 g Salz gaben 0,0721 g $BaCO_3$ = 30,55 % Ba.

	Ber. für $(C_9H_{17}O_2)_2Ba$:	Gef.: I.	II.
Ba	30,46	30,5	30,55 %.

Die flüchtige Säure erwies sich somit als Pelargonsäure. Der bei der Destillation mit Wasserdampf gebliebene Rest

bestand aus einem dunklen Öle, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Substanz erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren dieser Substanz aus Wasser, Alkohol und Benzol ergaben sich schließlich Krystalle in Form von Nadeln und dünnen Blättchen, die polarisiertes Licht sehr stark beeinflußten. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung war 106°—107°.

I. 0,1517 g gaben 0,1133 g Wasser und 0,3161 g Kohlensäure (8,29 % H und 56,88 % C).

II. 0,1818 g gaben 0,1364 g Wasser und 0,3798 g CO_2 (8,33 % H und 56,95 % C).

	Ber. für			Gef.:	
	$C_9H_{16}O_4$:	$C_{10}H_{18}O_4$:	$C_8H_{14}O_4$:	I	II.
C	57,4	59,41	54,02	56,88	56,95 %
H	8,5	8,91	8,0	8,29	8,33 „ .

Diese Säure wurde dann in das Silbersalz verwandelt.

0,1469 g gaben nach dem Glühen 0,0782 g Silber = 53,57 % Ag.

	Ber. für $C_9H_{14}O_4Ag_2$:	Gef.:
Ag	53,73	53,57 %.

Auf Grund dieser Analysen kann man annehmen, daß die mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Substanz Azelainsäure ist, worauf folgende Reaktion hinweist.

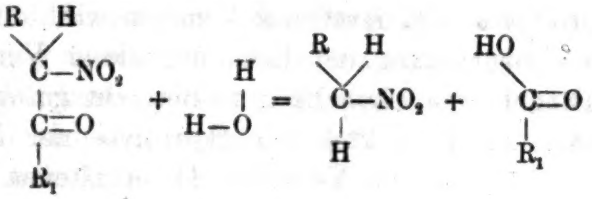
Fügt man zu der ammoniakalischen Lösung dieser Säure Chlorcalciumlösung und erhitzt die erhaltene klare Flüssigkeit bis zum Sieden, so trübt sich die Lösung stark, was für die Azelainsäure charakteristisch ist.

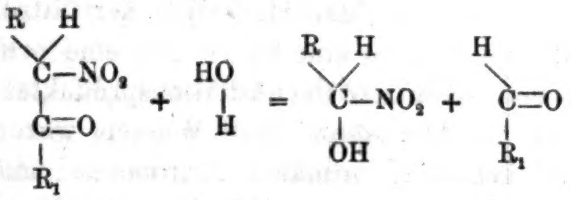
Der nach der Alkoholextraktion gebliebene mineralische Bestandteil bestand aus Chlorammonium und salzsaurem Hydroxylamin. Letzteres wurde dadurch nachgewiesen, daß man zu einer Kupfersulfatlösung Alkali im Überschuß und dann eine kleine Menge der wäßrigen Lösung hinzufügte; es fiel in der Kälte erst ein gelber, später aber ein orangefarbiger Niederschlag von Kupferoxydul aus.

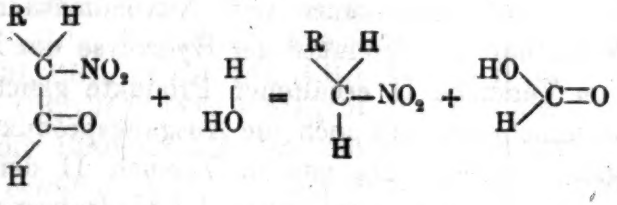
Somit gibt das Additionsprodukt des Stickstofftetroxydes an die Oleinsäure beim Erhitzen mit starker Salzäure Pelargonsäure (Nonylsäure), $C_9H_{18}O_2$, Azelainsäure, $C_9H_{14}O_4$, Hydroxylamin und Chlorammonium.

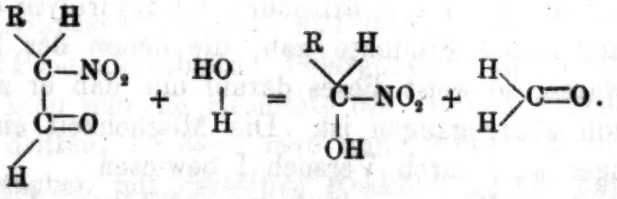
Bei der Beurteilung der Resultate dieser Versuche muß man in Betracht ziehen, daß jede organische Verbindung unbeständig wird, wenn sich in ihrem Molekül an benachbarten Kohlenstoffatomen oxydierte Gruppen befinden.

Solche Fälle sind sehr häufig und die Fähigkeit des leichten Zerfalles kommt nicht nur jenen Verbindungen zu, in denen sich die oxydierten Gruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden, sondern auch solchen, in denen diese Gruppen durch ein nicht oxydiertes Kohlenstoffatom getrennt sind. Wenn man dieses in Betracht zieht, so kann man behaupten, daß sowohl die Nitroketone, als auch die Nitroaldehyde wie folgt zerfallen werden.

I 

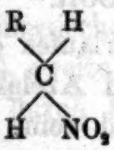
II 

III 

IV 

Die Spaltung der Nitroketone — I und II — kann also verschieden verlaufen, je nachdem das Wasser angelagert wird. Ebenso kann auch die Spaltung der Nitroaldehyde — III und IV — verschieden verlaufen.

Somit können bei der Hydrolyse folgende Verbindungen entstehen: von stickstoffhaltigen primäre Nitroverbindungen

 und Nitroalkohole

von stickstofffreien Aldehyde und Säuren.

In welcher Richtung nun die Anlagerung des Wassers stattfinden wird und welche Spaltungsprodukte resultieren werden, hängt von der Struktur der zerfallenden Substanz ab. Wahrscheinlicher ist es jedoch anzunehmen, daß die Anlagerung des Wassers auf alle nur möglichen Arten stattfinden wird und daß auf diese Weise alle für die gegebene Substanz nur möglichen Spaltungsprodukte entstehen werden, daß der Einfluß der Struktur aber nur in den relativen Mengen der Spaltungsprodukte zum Ausdruck kommen wird.

Bei der Beurteilung der Resultate dieser Versuche muß vor allen Dingen jene Ähnlichkeit in Betracht gezogen werden, die zwischen den Produkten der Hydrolyse der Nitroketone einerseits und jenen, im Versuche II erhaltenen Produkten andererseits besteht. Bei der Hydrolyse der Nitroketone entsteht laut obigem Schema eine Säure und eine primäre Nitroverbindung; beim Erhitzen des Additionsproduktes des Stickstofftetroxydes an Oleinsäure mit Wasser wurden folgende Verbindungen erhalten: primäres Nitrononan und Pelargonsäure einerseits, Azelainsäure und Nitrononylsäure andererseits. Wenn nun die Produkte der Hydrolyse der Nitroketone und die im Versuche II erhaltenen Produkte gleich waren, so kann man annehmen, daß auch die Ausgangsprodukte in beiden Fällen gleich waren. Da nun in Versuch II der Salpetrigsäureester der Nitrooxystearinsäure der Hydrolyse unterworfen wurde und dabei Produkte gab, die denen der Nitroketone analog waren, so weist dieses darauf hin, daß er zuvor in ein Nitroketon übergegangen ist. Die Möglichkeit eines solchen Überganges wird durch Versuch I bewiesen.

Auf diese Weise verläuft beim Erhitzen des Additionsproduktes des Stickstofftetroxyds an Oleinsäure mit Wasser die Reaktion nach folgenden Gleichungen:

I. $2\,CH_3.(CH_2)_7.CH.(NO_2).CH(ONO).(CH_2)_7.COOH =$
$2\,CH_3.(CH_2)_7.CH.(NO_2).CO.(CH_2)_7.COOH + H_2O + N_2O.$

II. $CH_3.(CH_2)_7.CH(NO_2).CO.(CH_2)_7.COOH + H.HO =$
$CH_3.(CH_2)_7.CH_2NO_2 + HOOC.(CH_2)_7.COOH.$

Bei dieser Annahme des Reaktionsverlaufes erklärt sich auch die Entstehung von Nitrononan und Azelainsäure. In gleicher Weise findet auch der Umstand seine Erklärung, weshalb beim Erhitzen des Additionsproduktes mit Wasser im

Anfange ein starker Druck auftritt, welcher beim weiteren Erhiten nicht mehr beobachtet wurde, obgleich die Reaktion noch weiter verlief. Unerklärlich bleibt nur noch die Entstehung der Pelargon- und Nitrononylsäure. Am besten kann man sich die Bildung dieser Säuren vorstellen, wenn man in Betracht zieht, daß auf die Art und Weise der Anlagerung der Gruppen ONO und NO_2 die Carboxylgruppe COOH eine gewisse orientierende Wirkung ausübt.[1]) Ist die Entfernung der doppelten Bindung von der Carboxylgruppe gering, so ist diese Wirkung bedeutend, im entgegengesetzten Falle jedoch fällt diese Wirkung beinahe fort und die Gruppen ONO und NO_2 lagern sich auf doppelte Art an. So bildet sich im Falle der Oleinsäure neben der Verbindung

$$CH_3(CH_2)_7CH(NO_2)(CH(ONO)(CH_2)_7COOH$$

auch eine Verbindung

$$CH_3(CH_2)_7CH(ONO)CH(NO_2)(CH_2)_7COH,$$

welche, bei dem gleichen Reaktionsprozeß wie die erste Verbindung, Pelargonsäure und Nitrononylsäure gibt:

$$2\,CH_3(CH_2)_7CH(ONO)CH(NO_2)(CH_2)_7COOH =$$
$$2\,CH_3(CH_2)_7.CO.CH(NO_2)(CH_2)_7COOH + H_2O + N_2O.$$
$$CH_3(CH_2)_7.CO.CH(NO_2)(CH_2)_7COOH + HOH =$$
$$CH_3(CH_2)_7COOH + NO_2.CH_2.(CH_2)_7.COOH.$$

Nun zur Besprechung des dritten Versuches. Wie bereits oben erwähnt, wurden beim Erhitzen des Additionsproduktes des Stickstofftetroxyds und der Oleinsäure mit Salzsäure nur 2 Produkte erhalten: Pelargonsäure und Azelainsäure. Vergleicht man nun die Resultate des zweiten Versuches mit denen des dritten, so kann man annehmen, daß wir es bei beiden Versuchen mit derselben Reaktion zu tun haben, nur mit dem Unterschiede, daß diese Reaktion beim Erhitzen des Additionsproduktes mit Wasser nicht bis zum Ende verläuft, wohl aber beim Erhitzen mit Salzsäure. Wenn dem so ist, so müssen wir die Einwirkung der Salzsäure auf das Additionsprodukt als eine in zwei Phasen verlaufende Reaktion betrachten: erste Phase — Spaltung des Additionsproduktes in die zweibasische (einbasische) Säure und Nitroverbindung (Nitrosäure), zweite Phase — Umwandlung der erhaltenen Nitroverbindung durch Einwirkung von Salzsäure in die Fettsäure.

[1]) J. R. Ph.-Ch. Ges. 35, 993 (1903).

Der Übergang der primären Nitroverbindungen in Carboxylverbindungen, d. h. die Umwandluug der Gruppe CH_2NO_2 in COOH wurde mehrfach beobachtet.[1]) Die Erklärung dieser Reaktion gaben Bamberger und Rüst.[2]) Sie nehmen an, daß die Umwandlung der primären Nitroverbindung in die Fettsäure über die Hydroxamsäuren geschieht. Für Nitroäthan kann dieser Umwandlungsprozeß folgendermaßen dargestellt werden:

$$CH_3CH_2.NO_2 \longrightarrow CH_3C\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ \diagup\\ NOH\end{matrix} + H_2O = CH_3COOH + NH_2OH.$$

Zieht man nun die Untersuchungen Bambergers und Rüsts in Betracht, so muß man den Umwandlungsprozeß bei meinem dritten Versuche folgendermaßen darstellen.

I. $$CH_3(CH_2)_7CH(NO_2)-CH(ONO)(CH_2)_7COOH \longrightarrow$$

$$CH_3(CH_2)_7CH(NO_2)-C(=O)(CH_2)_7COOH \longrightarrow$$

$$CH_3(CH_2)_7CH_2NO_2 + HOC(=O)(CH_2)_7COOH$$

II. $$CH_3(CH_2)_7CH_2NO_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_7C\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ \diagup\\ NOH\end{matrix} + H_2O =$$

$$CH_3(CH_2)_7COOH.$$

Für das zweite Isomere des salpetrigen Esters der Nitrooxystearinsäure findet eine analoge Reaktion statt:

I. $$CH_3(CH_2)_7CH(ONO)-CH(NO_2)(CH_2)_7COOH \longrightarrow$$

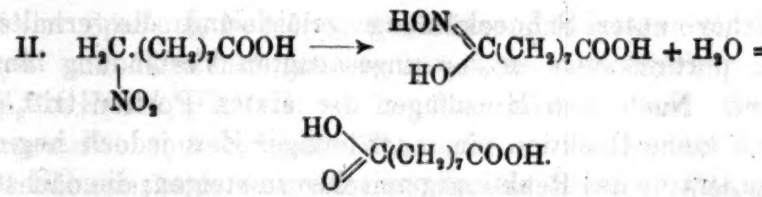
$$CH_3(CH_2)_7C(=O)-CH(NO_2)(CH_2)_7COOH \longrightarrow$$

$$CH_3(CH_2)_7COH + H_2C(NO_2).(CH_2)_7COOH$$

---

[1]) Preibisch, dies. Journ. [2] 7, 480 (1873); 8, 316 (1874); Geuther, Ber. 7, 1620 (1874); V. Meyer, Ber. 6, 1171 (1873); V. Meyer und J. Locher, Ber. 8, 219 (1875); Gabriel und Kappe, Ber. 19, 1145 (1886).

[2]) Ber. 35, 48 (1902).



Auf diese Weise erhält man aus den beiden isomeren Additionsprodukten des Stickstofftetroxyds die gleichen Produkte: Pelargonsäure und Azelainsäure. Dieser Umstand weist aber darauf hin, daß der Zerfall des Additionsproduktes an jener Stelle stattfindet, an welcher sich die beiden Gruppen NO_2 und ONO befinden, d. h. am Orte der doppelten Bindung der Oleinsäure.

Die weiteren Untersuchungen mit anderen ungesättigten Verbindungen ergaben, daß dieses Verhalten des Additionsproduktes der Oleinsäure nicht nur dieser Verbindung eigen ist; es zeigte sich, daß alle ungesättigten Verbindungen beim Erhitzen des durch Behandeln mit Stickstofftetroxyd erhaltenen Additionsproduktes mit rauchender Salzsäure am Orte der doppelten Bindung eine Spaltung erleiden und Säuren geben. Auf dieser Reaktion basiert nun die von mir vorgeschlagene neue Methode der Ortsbestimmung der doppelten Bindung in den ungesättigten Verbindungen.

Die Darstellung des Additionsproduktes der Stickstoffoxyde geschieht in Petrolätherlösung. Die auf die doppelte Bindung hin zu untersuchende ungesättigte Verbindung wird in einen Erlenmeyerkolben getan, dessen Boden durch ein Bleigewicht beschwert ist, mit 5—6 Volumen Petroläther übergossen und in Eiswasser gestellt. Die feste ungesättigte Verbindung scheidet sich beim Abkühlen oft wieder aus der Lösung aus; wird die Flüssigkeit gut durchgerührt, so findet diese Ausscheidung in Form sehr feiner Krystalle statt und in diesem Falle hat sie keinerlei Einfluß auf den normalen Gang der Reaktion. Mit der letzteren kann begonnen werden, sobald die Lösung der ungesättigten Verbindung bis auf 3°—4° abgekühlt ist, was durch ein im Kolben befindliches Thermometer gemessen werden kann. Ich benutzte zur Reaktion fast ausschließlich trocknes flüssiges Stickstofftetroxyd, das ich in zugeschmolzenen Gefäßen aufbewahrte. Etwas mehr als die theoretisch erforderliche Menge Stickstofftetroxyd wurde in

Petroläther unter Schneekühlung gelöst und die erhaltene Lösung portionsweise zu der ungesättigten Verbindung hinzugegossen. Nach dem Hinzufügen der ersten Portion tritt gewöhnlich keine Reaktion ein, nach einiger Zeit jedoch beginnt die Temperatur des Reaktionsgemisches zu steigen; die nächsten Portionen können nun nicht eher hinzugegossen werden, bis die Temperatur auf 5°—6° gefallen ist; im anderen Falle beginnt der Petroläther zu sieden und der Inhalt des Kolbens kann sich entweder von selbst entzünden, oder aber aus dem Kolben hinausgeschleudert werden. Nach dem Hinzufügen der ersten Mengen des Stickstofftetroxyds trübt sich die ursprünglich klare Lösung, und auf dem Boden des Kolbens scheidet sich bald ein grünliches oder gelbliches, oft auch bläuliches Öl ab. Beim weiteren Hinzufügen von Stickstofftetroxyd vergrößert sich die Ölschicht und wechselt oft ihre Farbe — sie wird braungelb. Nach dem Hinzufügen des ganzen Stickstofftetroxyds wird das Produkt über Nacht in Eis gestellt und am nächsten Tage der Spaltung unterworfen. War in der ungesättigten Verbindung die CH_2-Gruppe vorhanden, so bildete das Additionsprodukt ein dickes, infolge Zersetzung sehr stark schäumendes Öl; war jedoch die CH_2-Gruppe nicht vorhanden, so bildete sich in den meisten Fällen am nächsten Tage im Kolben ein mehr oder weniger dickes Öl, auf welchem sich die braune Lösung der überschüssigen Stickstoffoxyde in Petroläther befand. Das am Boden angesammelte Additionsprodukt wird vermittels einer Pipette mit Kautschuckbirne abgesaugt, in eine Röhre getan und dann 3—4 Volumen rauchende Salzsäure hinzugefügt. Die zugeschmolzene Röhre wird dann auf 130°—140° im Laufe von 3—5 Stunden erhitzt. Damit erreicht auch der Spaltungsprozeß sein Ende. Die weitere Untersuchung der entstandenen Produkte wird nun, je nach ihrer Natur, auf verschiedene Weise durchgeführt.

Die von mir vorgeschlagene Spaltungsmethode wurde an folgenden Verbindungen geprüft:[1]) Undecylensäure gab

[1]) Siehe meine Arbeit in russischer Sprache: „Über Oxydationsmethoden in ihrer Anwendung zur Strukturbestimmung der ungesättigten Verbindungen." Kiew 1911.

bei der Spaltung Sebacinsäure, etwas Ameisensäure, Kohlenoxyd und Kohlensäure, woraus sich ihre Struktur ergibt: $CH_2{=}CH(CH_2)_8COOH$. — Isooleinsäure, nach Saytzeff dargestellt, vom Schmp. 42°, zerfiel in Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$ und Sebacinsäure, weshalb man ihr die Struktur $CH_3.(CH_2)_6.CH{=}CH(CH_2)_8COOH$ zuschreiben muß.

Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, gab bei der Spaltung Nonansäure und Brassylsäure, $C_{13}H_{24}O_4$; ihr kommt daher folgende Struktur zu: $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}COOH$.

Bei der Untersuchung des aus Mannit hergestellten Hexylens zeigte sich, daß das Additionsprodukt bei der Spaltung Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure gab. Auf Grund dieses Verhaltens muß man annehmen, daß das aus Mannit hergestellte Hexylen ein Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe ist:

$$CH_3CH{=}CH(CH_2)_2CH_3 \text{ und } CH_2{=}CH(CH_2)_3CH_3.$$

Die Untersuchungen der Methoxyundecylensäure und der Äthoxyundecylensäure, die durch Einwirkung alkoholischer Lauge auf Dibromundecylsäure hergestellt wurden, ergab, daß sie folgende Struktur haben:

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH{=}CH.COOH \\ | \\ OCH_3 \end{array}$$

Rizinusölsäure gab nach dieser Methode Heptyl- und Azelainsäure, was auf folgende Struktur schließen läßt:

$$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH.$$

Außer diesen ungesättigten Verbindungen wurden noch die ungesättigten Säuren des Leinöls untersucht. Unabhängig davon nun, ob diese Säuren durch fraktionierte Destillation der Ester, durch Ausfrieren oder durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Hexabromid hergestellt waren, wurde stets ein Gemisch zweier Säuren erhalten:

$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$ und
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH.$

Kiew, Technisches Universitätslaboratorium.

Das Benzolproblem;

von

K. Gebhard.

Die Beschäftigung mit der Ausgestaltung der Formelsprache gilt vielfach als müssige theoretische Spekulation. Dies jedoch mit Unrecht, wie die Erfolge der organischen Chemie auf Grund der Kekuléschen Benzolformel lehren. Und gerade wegen dieser Erfolge begnügt man sich ja jetzt noch mit dieser Formel, obgleich die Kekulésche Benzolformel nur ein Bild von der Zusammensetzung einer Verbindung, nicht aber von der Art ihrer Reaktionsfähigkeit gibt. Ferner vermag die Kekulésche Benzolformel keine Aufklärung über den Aufbau der großen Klasse von Additions- und Komplexverbindungen zu geben, die sowohl ihrer selbst willen großes Interesse beanspruchen, als auch für die Farbstoffnatur einer Verbindung und die Theorie der Färbung von grundlegender Bedeutung sind.[1]) Es wurden deshalb verschiedene Versuche gemacht, die Kekulésche Benzolformel zu vertiefen. Etwas Vollkommenes ist hierbei zwar noch nicht geschaffen worden, aber zweifellos sind Fortschritte erzielt. Um diese zu vermehren und besonders zu festigen, dürfte es angebracht sein, die Einwände zu entkräften, die kürzlich von H. v. Liebig an dieser Stelle[2]) gegen die neuen Formulierungen erhoben worden sind.

Am fruchtbarsten zum weiteren Ausbau der Benzolformel hat sich der zuerst von Thiele eingeführte Gedanke der Partialvalenz erwiesen. In zwei verschiedenen Richtungen ist die Teilbarkeit der Valenz in neuester Zeit bei der Behandlung des Benzolproblems verwertet worden. Während Kauffmann die alte Thielesche Anschauung seinen Ausführungen zugrunde legt[3]), daß nämlich im Benzol die Restaffinitäten

---

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 561 (1911).
[2]) Daselbst [2] 86, 175 (1912).
[3]) H. Kauffmann, Die Valenzlehre, Stuttgart 1911.

der Doppelbindungen sich gegenseitig ausgleichen, sprach sich Verf.[1]) für eine vollkommen gleichmäßige Verteilung der Bindungen aus, so daß also im Benzol jedes Kohlenstoffatom mit der Kraft $1^1/_2$ Valenz an das Nachbar-Kohlenstoffatom gebunden ist. Eine Änderung in dieser Verteilung der Valenzen wird

erst durch Eintritt von Radikalen hervorgerufen, welche mit mehr (NH_2, OH) oder weniger (SO_3Na, COOH) als einer Valenz an dem Benzolkern haften. Bei Berücksichtigung dieser verschiedenen Bindungsstärken der Radikale, die schon seit langem von v. Baeyer und Kauffmann betont worden sind, ferner bei gleichzeitigem Festhalten an der Einwertigkeit von Wasserstoff und der Tetravalenz von Kohlenstoff erhält man Formelbilder, die genau erkennen lassen, welche Atome oder Gruppen reaktionsfähig sind. (Beispiele a. a. O.)

Der Haupteinwand von v. Liebig gegen diese Formulierung berührt nun gleichzeitig einen Grundbegriff der gesamten Chemie. Nach v. Liebig soll nämlich in obiger Benzolformel der Kohlenstoff fünfwertig sein, da der Wertigkeitsbegriff nicht die Stärke, sondern die Anzahl der Bindungen ausdrücke. Umgekehrt hatte ich in meinen ganzen Ausführungen als Wertigkeit gerade die Stärke des Bindungsvermögens bezeichnet: ein Atom ist einwertig, wenn es die Kraft hat, ein Atom Wasserstoff abzusättigen, und der Literatur zufolge sind viele Forscher der gleichen Ansicht. Was soll also in Zukunft unter „Wertigkeit" verstanden werden? Es dürfte auf alle Fälle wünschenswert sein, sich über einen solchen Grundbegriff der Chemie zu einigen, damit nicht durch Ausdrucksweisen, welche etwas ganz verschiedenes bezeichnen sollen, unliebsame Verwechselungen hervorgerufen werden. Nimmt man eine Teilbarkeit der Valenz an .... daß dies erforderlich, wird wohl heute ziemlich allgemein anerkannt ....,

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 561 (1911).

so ist es natürlich ausgeschlossen, als Wertigkeit die Anzahl der Bindungen zu bezeichnen.

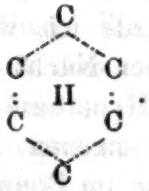
Ferner vermißt v. Liebig ein bestimmtes Unterscheidungsmerkmal der Partial- und Nichtpartialvalenzen. Daß es ein solches Unterscheidungsmerkmal nicht gibt und nicht geben kann, ist von Werner, Kauffmann und Verf. öfters betont worden: Haupt- und Nebenvalenzen unterscheiden sich nur durch ihren Energieinhalt. Im besonderen habe ich als „Partialvalenz" den Teil einer ganzen Valenz bezeichnet, welcher zwischen zwei Atomen in Tätigkeit ist, im Gegensatz zur „ionisierten" Valenz, welche gleichgültig wie stark, an einem Atom frei auftritt. Nach dieser Definition ist in den von v. Liebig angeführten Fällen die Carboxylgruppe durch Partialvalenz an den Kern gebunden, eine Auffassung, die von v. Liebig allerdings für unmöglich gehalten wird! Der Ausdruck „Partialvalenz" im vorliegenden Fall befremdet aber nur deshalb, da man als Partialvalenz gewöhnlich „Restaffinitäten" bezeichnet, obgleich letztere richtiger und den tatsächlichen Verhältnissen entsprechender als „ionisierte Valenzen" zu benennen sind. Daß die Carboxylgruppe mit weniger als einer Valenz an dem Benzolkern haftet, kommt aber auch jetzt schon in der Bezeichnung „locker gebundene Gruppen" zum Ausdruck. Auch in diesem Fall muß also eine Vereinheitlichung der Nomenklatur angestrebt werden, und dies dürfte nicht schwierig sein, da sich der Übergang von ganzer Bindung zur Partialvalenz, ionisierter Valenz und endlich zur Dissoziation klar verfolgen und logisch entwickeln läßt.[1])

Nicht verständlich ist endlich folgender Einwand von v. Liebig: „Nun ist aber doch wohl kaum zweifelhaft: wenn ich das eine Mal einen Ring (I) von sechs Kohlenstoffatomen mit ganzen Bindungen annehme, in dem die Atome mit einer Kraft von je a zusammenhalten, und das zweitemal einen Ring (II), der durch Teilung je einer ganzen Bindung in zwei Hälften entstanden ist, dann kann in diesem zweiten Ring die zusammenhaltende Kraft zwischen zwei Atomen auch nur a/2 betragen, d. h. ein solcher Ring muß allen Spreng- und Additionskräften ganz erheblich weniger Widerstand entgegen-

[1]) A. a. O. S. 563.

setzen als der erste; er muß gegen HNO_3, $KMnO_4$, H_2SO_4, Halogen usw. viel empfindlicher sein, als der Körper mit den ganzen Bindungen."

I



II

Abgesehen davon, daß diese Formeln durchaus nicht das ausdrücken, was sie ausdrücken sollen, handelt es sich hier zweifellos um einen Trugschluß, denn die Verhältnisse liegen doch so, daß I der Kekuléschen Formel entspricht, es sich also abwechselnd um einfache und doppelte Bindungen handelt, während in der Partialvalenzformel alle Kohlenstoffatome durch $1^1/_2$ Valenz verbunden sind. Die größere Reaktionsfähigkeit des Benzols wäre also gerade entgegengesetzt, wie v. Liebig annimmt, nach der Kekuléschen Formulierung zu erwarten, da sich in ihr „wahre" Doppelbindungen vorfinden, die doch gerade infolge des nicht vollständigen Valenzausgleiches eine erhöhte Reaktionsfähigkeit zeigen sollten, wie es ja auch der Fall ist, wenn sie tatsächlich vorhanden sind. z. B. in der Δ-1,4-Dihydrosäure.[1]) In der Partialvalenzformel ist dagegen keine Doppelbindung und keine reaktionsfähige (ionisierte) Valenz vorhanden; sie gibt also ein zutreffendes Bild von der Natur des Benzols.

Übrigens muß Kekulé selbst dieser vollständig ausgeglichene Zustand der Bindungsverhältnisse im Benzol vorgeschwebt haben, wie wir seinen eigenen Worten entnehmen können: „Ich war in meinem Arbeitszimmer mit einer Abhandlung beschäftigt, aber die Arbeit ging mir nicht vorwärts, meine Gedanken waren auf etwas anderes gerichtet. Ich rückte den Stuhl zum Kamin und schlief ein. Von neuem tanzten die Atome vor meinen Augen, ich sah, wie kleine Gruppen sich sonderten. Verschiedene Figuren und Konfigurationen kamen mir vor die Augen, große Serien, von sich selbst gelenkt, bewegten sich, mehrfach verschlungen, sie näherten, umschlangen und entfernten sich wie Schlangen.

[1]) A. a. O., S. 574.

Doch siehe, was geschieht denn dort? Ein Schlangenkopf hielt das Ende eines langen Körpers fest und drehte sich in sonderbarer, sarkastischer Weise vor mir. Wie durch einen Blitz getroffen, wurde ich wach und auch diesmal war ich einen guten Teil der Nacht an diesen Gedanken und an die Folgen der neuen Hypothese gefesselt."

Was nun die eigenen Ansichten v. Liebigs über die Bindungsverhältnisse im Benzol betrifft, so erhält man, worauf nur kurz hingewiesen werden möge, durch die von ihm entwickelten Anschauungen keinerlei Aufschluß über die Art der Reaktionsfähigkeit der Benzolderivate, und dies muß, wie oben schon hervorgehoben, in erster Linie von einer Formel verlangt werden, welche eine Vertiefung der Kekuléschen vorstellen soll.

Bis jetzt ist und bleibt die einzige Möglichkeit, die Art der Reaktionsfähigkeit einer Verbindung vorherzusagen, die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz unter Zugrundelegung der Bindungsstärken der Radikale, der Tetravalenz von Kohlenstoff und der Monovalenz von Wasserstoff. An einer ganzen Reihe von Beispielen habe ich dies in meiner letzten Abhandlung gezeigt. In Ergänzung derselben möge noch ein ebenso einfaches, wie charakteristisches Beispiel Erwähnung finden, welches gleichzeitig für die Theorie der Färbung von Wichtigkeit ist. Gelegentlich einer Untersuchung über die Ursache des Färbevermögens der substantiven Baumwollfarbstoffe konnte deren Fähigkeit, Baumwolle ohne Beize anzufärben, auf das Vorhandensein reaktionsfähiger Wasserstoffatome zurückgeführt werden. Um dies an einem einfachen Beispiel zu demonstrieren, mußten zwei gleichartig konstituierte Farbstoffe verglichen werden, von denen der eine ein reaktionsfähigeres Wasserstoffatom enthielt als der andere. Hierfür schien ein Vergleich des Farbstoffs aus Sulfanilsäure + Diphenylamin (Orange IV) einerseits, aus Metanilsäure + Diphenylamin (Metanilgelb) andererseits geeignet. Und zwar durfte man, meinen früheren Ausführungen über Valenzverteilung zufolge, im Metanilgelb ein reaktionsfähigeres Wasserstoffatom erwarten als im Orange IV. Das Experiment bestätigte diese Erwartung vollauf: gewöhnliche Baumwolle wird von Metanilgelb substantiv angefärbt, von Orange IV dagegen nicht;

mercerisierte Baumwolle, welche ja eine größere Affinität zu direkten Baumwollfarbstoffen besitzt, wurde von Metanilgelb mehr stark angefärbt, von Orange IV schwach. Wird nun im Metanilgelb das reaktionsfähige Wasserstoffatom durch Acetylierung ausgeschaltet, so büßt dieser Farbstoff die Fähigkeit, Baumwolle substantiv anzufärben, ein. Orange IV läßt sich unter den gleichen Bedingungen überhaupt nicht acetylieren.

Man dürfte schwerlich auf einem anderen Wege, als dem angegebenen, diese Voraussage über die Reaktionsfähigkeit des Imidwasserstoffs in den beiden Farbstoffen haben machen können.

Ebenso läßt sich die Bindung mit der Faser, welche in dem einen Fall stattfindet, in dem anderen nicht, nur mit Hilfe der Teilbarkeit der Valenz erklären; infolge der Lockerung des Imidwasserstoffes im Metanilgelb ist, da die Monovalenz von H gewahrt bleiben muß, ionisierte Valenz an H vorhanden, welche die Bindung mit der Faser vermittelt.[1])

Soden i. T., August 1912.

Bemerkungen zur Abhandlung von Ernst Deussen: „Über eine neue Methode zur Prüfung optisch aktiver Verbindungen, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Rotationsdispersion“;

von

L. Tschugaeff.

Die in der Überschrift erwähnte Notiz des Herrn Deussen[2]) veranlaßt mich zu folgenden Bemerkungen.

Herr Deussen hat die an und für sich nicht uninteressante Beobachtung gemacht, daß dem blauen β-Caryophyllennitrosit ein auffallend hohes Drehungsvermögen und zugleich anomale Rotationsdispersion zukommt.

---

[1]) Vgl. auch a. a. O., S. 625.

[2]) Dies. Journ. [2] 85, 484 (1912).

Er bespricht sodann die möglichen Ursachen dieses abnormen Verhaltens des β-Nitrosits und zitiert gelegentlich einige Abhandlungen, die zur Klärung der Frage beitragen sollen. Leider hat aber Herr Deussen bei „genauerer Durchsicht der einschlägigen Literatur" gerade die Arbeiten derjenigen Autoren übersehen und in seiner Notiz mit keinem Worte erwähnt, welche sich (seit 1896) mit dem Studium der Drehungsverhältnisse gefärbter Verbindungen und überhaupt mit anomaler Rotationsdispersion befaßt haben. [1])

Im Jahre 1896 hat A. Cotton die grundlegende Entdeckung gemacht, daß bei gefärbten Verbindungen, welche zugleich optisch aktiv sind, die Kurve der Rotationsdispersion anomal verläuft; eine Erscheinung, welche mit dem ebenfalls von Cotton entdeckten zirkularen Dichroismus derartiger Körper in kausalem Zusammenhang steht.

Diese Tatsachen stehen mit den Ergebnissen der modernen Elektronentheorie in Einklang, nach welcher in der Nähe eines Absorptionsstreifens die Rotation sehr groß wird und die Dispersionskurve durch ein Maximum gehen soll (Drude, Nathanson).

Die Untersuchungen Cottons ebenso wie einige neueren Beobachtungen (Dowell, Grossmann) beziehen sich auf recht komplizierte Lösungen von unbestimmter Zusammensetzung (Alkali-Kupfer- bzw. Chrom-Tartrat usw.). In ihrer reinen Form, also für chemisch einheitliche Körper (und zwar in gelöstem, ebenso wie in flüssigem bzw. überschmolzenem Zustande) ist das Cottonsche Phänomen zuerst in unserem Laboratorium untersucht worden. Der anomale Verlauf der Dispersionskurve konnte festgestellt werden bei einer Anzahl (gelber) Derivate optisch aktiver Xanthogensäuren ebenso wie

[1]) A. Cotton, Ann. Chim. [7] 8, 347 (1896); Mc. Dowell, Physic. Review 20, 163 (1905); H. Grossmann, Ztschr. physik. Ch. 72, 93 (1910); Chem. Soc. 90, II, 823, Ref.; L. Tschugaeff, Ber. 42, 2244 (1909); 44, 2023 (1911); Ztschr. physik. Ch. 76, 469 (1911); Bull. Soc. Chim. [4] 11, 718 (1912); Tschugaeff u. Ogorodnikoff, Ztschr. physik. Ch. 74, 503 (1910); 79, 471 (1912); Ann. chim. [8] 22, 137 (1911); Tschugaeff u. Fomin, Ber. 45, 1293 (1912); E. Darmois, Thèse de doctorat (1910); Ann. chim. 1911; A. Cotton, Compt. rend. 153, 245 (1911); J. Bruhat, das. 153, 248 (1911).

bei rot gefärbten Thiourethanen. Dabei ergab sich, wie zu erwarten, ein naher Parallelismus zwischen den Absorptions- und den entsprechenden Dispersionskurven[1]), welcher besonders prägnant erscheint, wenn man die beiderlei Kurven für eine und dieselbe Substanz, aber in verschiedenen Lösungsmitteln vergleicht.

Wenden wir uns zu dem von Herrn Deussen untersuchten Falle des β-Caryophyllennitrosits, so müssen wir in Betracht ziehen, daß die (nichtaromatischen) Nitrosoverbindungen in ihrem Absorptionsspektrum einen charakteristischen, im äußersten Rot liegenden Streifen aufweisen, wie solches zuerst von mir festgestellt[2]) und später von Baly und Desch[3]), welche noch ein anderes Band im Ultraviolett auffanden, bestätigt worden ist. Es erscheint demnach sehr wahrscheinlich, daß die anomale Dispersion des β-Nitrosits als Folge seiner selektiven Absorption zu betrachten ist.

Die anomale Dispersion im Sinne Cottons dürfte hierbei noch durch das gleichzeitige Auftreten der beiden, für die Nitrosoverbindungen charakteristischen Formen (blau und farblos) kompliziert werden. Leider beziehen sich die Messungen des Herrn Deussen nur auf zwei Wellenlängen, so daß man über die eigentliche Form der Dispersionskurve gar nicht unterrichtet ist.

Herr Deussen führt das hohe Drehungsvermögen seines Nitrosits darauf zurück, daß „die chromophore Gruppe im Nitrositmolekül dem polarisierten Lichtstrahle einen besonderen Drehungsanstoß erteilen" soll. Hierzu sei zunächst bemerkt, daß meines Wissens zuerst von van't Hoff[4]) betont wurde, „daß die Ursache der auffallend großen Drehung ähnlicher Art zu sein scheint, wie die, welche die Farbe bei organischen Verbindungen veranlaßt."

Einige recht wertvolle Tatsachen zugunsten dieser Ansicht

---

[1]) Kürzlich hat E. Darmois die Rotationsdispersion des Camphers im Ultraviolett untersucht und ebenfalls eine Anomalie in der Nähe des Absorptionsstreifens aufgefunden.

[2]) L. Tschugaeff, Journ. Russ. phys. chem. Ges. **1904**, S. 189.

[3]) Chem. Soc. **93**, 1747 (1908).

[4]) Lagerung der Atome im Raume (2. Aufl.) S. 126.

sind später von Stewart[1]), Forster und Thornley[2]) u. a. geliefert worden. Im Lichte der neueren experimentellen und theoretischen Untersuchungen scheint es mir aber jedenfalls angemessen zu sein, diesen tatsächlich bestehenden Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und sehr hohen Drehungswerten mit dem Cottonschen Phänomen in Beziehung zu bringen. Was nun die von Herrn Deussen in Vorschlag gebrachte Methode zur Prüfung der Reinheit optisch aktiver Verbindungen anbelangt, so sei hier einfach auf meine Abhandlung[3]) verwiesen, in welcher vor etwa $1^1/_2$ Jahren eine Methode vorgeschlagen worden ist, welche in viel weiterem Umfang die Rotationsdispersion zur Analyse optisch aktiver Gemische auszunutzen gestattet. Ein zu ähnlichen Zwecken bestimmtes Verfahren ist von E. Darmois[4]) ausgearbeitet worden.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die von Herrn Deussen in seiner Notiz angeführten Zahlenangaben zu manchem Bedenken Anlaß geben. So z. B. soll das vom Verfasser zur Beleuchtung des Polarisationsapparates in Verwendung gekommene Quecksilberlicht die Wellenlänge von 491,6 haben. Nun ist aber bekannt[5]), daß vom Quecksilberlampenlicht nur die Linien von 546,1 und 435,9 $\mu\mu$ (und viel weniger diejenigen von 579,0, 576,9, 407,8 und 404,7) für derartige Zwecke verwendbar sind. Anderseits beträgt der Dispersionskoeffizient für die meisten farblosen Substanzen, ebenso wie für Quarz $\alpha_{491}/\alpha_{589}$ ca. 1,5. Die von Herrn Deussen gefundenen Werte betragen meistens viel weniger (1,1—1,3). Sollte dies der Fall sein, so hätten wir auch hier mit einer gewissermaßen anomalen Dispersion zu tun.

---

[1]) J. Chem. Soc. 91, 199, 1537. Vgl. auch H. Rupe u. Frisell, Ber. 38, 106 (1905).

[2]) J. chem. Soc. 95, 942 (1909).

[3]) Zeitschr. physik. Chem. 76, 469 (1911); ferner Ber. 45, 1293 (1912).

[4]) A. a. O.

[5]) Vgl. Landolt, Das optische Drehungsvermögen; M. Lowry, Proc. phys. soc. London 22, 320 (1909).

Nachtrag.

Als die vorstehende Notiz bei der Redaktion dieses Journals eingegangen war, wurde ich von Hrn. Prof. Dr. E. v. Meyer auf die 2. Mitteilung des Hrn. Deussen aufmerksam gemacht. In dieser wird u. a. eine von meinen Abhandlungen über anomale Rotationsdispersion zitiert, auch die in derselben entwickelte Methode der Analyse optisch aktiver Gemische erwähnt. Sonderbarerweise scheint aber der Verf. jetzt wie zuvor in der Meinung zu verbleiben, daß die von ihm in Vorschlag gebrachte „Methode", der er, beiläufig gesagt, in der 2. Mitteilung eine gewissermaßen abgeänderte bzw. präzisere Form gibt, in der Tat etwas neues vorstelle.

Oben habe ich einige Bedenken ausgesprochen in bezug auf die Wellenlänge des von Herrn Deussen zur Belichtung des Polarisationsapparates benutzten Lichtes. Die zweite Mitteilung überzeugte mich, daß diese Bedenken vollkommen berechtigt waren, daß nämlich die von Herrn Deussen angegebene Wellenlänge 491 $\mu\mu$ nicht richtig ist. Als Prüfstein kann hierbei die Rotationsdispersion der Camphersäure dienen, welche in meinem Laboratorium mehrmals gemessen worden ist und sich von der Wahl des Lösungsmittels so gut wie unabhängig erwies. Für ein Präparat der d-Camphersäure in Methylalkohol ($c = 10{,}41$) wurde z. B. erhalten[1]):

	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$
	+ 37,68°	+ 48,10°	+ 61,90°	+ 74,58°
λ	656	589	527	486 $\mu\mu$

Aus diesen Zahlen läßt sich durch graphische Interpolation für den Dispersionskoeffizienten $\alpha_{491}/\alpha_{589}$ der Wert 1,52 ermitteln, der von der von Deussen für seine reine Camphersäure ermittelten Zahl 1,17—1,18 sehr stark abweicht. Es lag nun die Vermutung nahe, daß Herr Deussen nicht hellblaues, sondern grünes Quecksilberlicht von der Wellenlänge 546 $\mu\mu$ benutzt hatte. Diese Vermutung hat sich auch in der Tat als richtig erwiesen, indem für den Dispersionskoeffizienten $\alpha_{546}/\alpha_{589}$ der Camphersäure durch graphische Interpolation der Wert 1,19 gefunden wurde, welcher mit der Deussenschen

[1]) Tschugaeff u. Budrick, Ann. chem. 388, 280 (1912).

Zahl praktisch übereinstimmt. Schließlich sei noch bemerkt, daß die Wahl der Wellenlängen 546 und 589 zum Studium der Rotationsdispersion aktiver Verbindungen jedenfalls nicht als glückliche bezeichnet werden kann, da hierbei die beobachteten Dispersionswerte meistens zu gering ausfallen, um eine genaue Messung zu erlauben.

Über die Verkettung der Phenolcarbonsäuren.

Richtigstellung;

von

F. Mauthner.

Vor einiger Zeit veröffentlichte ich[1]) zwei Untersuchungen über die Kondensation der Chloride der Phenoläthercarbonsäuren mit den Estern der Oxycarbonsäuren. Vor kurzem[2]) habe ich dann, da ich nicht bei allen Verbindungen durch Spaltung mit Alkali die zu erwartenden Spaltungsprodukte fassen konnte und außerdem noch angab, daß die Körper chlorhaltig seien, sämtliche Verbindungen aus der Literatur gestrichen. Ich möchte vorausschicken, daß bei der weiteren Untersuchung keiner der obigen Einwände zutraf, und wie aus den nachfolgenden Ausführungen ersichtlich, meine ersten Angaben über die Konstitution der Verbindungen ganz richtig waren.

Was zunächst die Zusammensetzung und Reinheit der Körper betrifft, so lagen mir von den beschriebenen Körpern die Analysenpräparate vor, die ich nochmals auf ihren Chlorgehalt geprüft habe. Hierbei fand ich die Präparate chlorfrei. Der in der Berichtigung angegebene Chlorgehalt der Körper rührte daher, daß, wie es sich nachträglich herausgestellt hat, ein Filtrierpapier zur Anwendung kam, welches mit warmem destilliertem Wasser behandelt, im Filtrate eine ganz schwache Chlorreaktion zeigt. Diese Chlorreaktion wurde damals als die Verunreinigung der Präparate an Chlor angesehen. Die Körper sind jedoch ganz rein, besitzen die angegebene Zusammensetzung und damit sind auch die guten Analysenresultate erklärt, die bei der Verbrennung der Körper erhalten wurden.

Die Konstitution der Körper betreffend, habe ich bei dem Trimethylgalloylsyringasäuremethylester nachgewiesen, daß bei der Spaltung mit Alkali in gleichem Verhältnis die Trimethylgallussäure und die Syringasäure entsteht. Da aber der Körper nach obigen Ausführungen die angegebene Zusammensetzung besitzt und rein ist, so ist auch seine Kon-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 140 (1911); das. [2] 85, 308 (1912).

[2]) Dies. Journ. [2] 86, 432 (1912).

stitution, seinem Namen entsprechend, sichergestellt. Desgleichen gelang es auch bei den übrigen Körpern, durch Spaltung mit Alkali die zweite Komponente nachzuweisen. Daß das Spaltungsverhältnis 1 : 1 nicht in allen Fällen sicher nachgewiesen werden konnte, liegt in dem Umstande, daß das Trennungsverfahren keine scharfe Sonderung gestattet. Bei der Spaltung mit Alkali entsteht ein Säuregemisch, aus dem man leicht die vollständig alkylierte Oxycarbonsäure abscheiden kann. Der zurückbleibende Teil zeigt einen unscharfen Schmelzpunkt, der in der Nähe der ersten Komponente liegt. Aus diesem Körper läßt sich durch mehrere Krystallisationen die zweite Komponente abscheiden. Dies ist aber mit großen Materialverlusten verbunden. Der Schmelzpunkt der zweiten Komponente wird durch kleine Mengen der ersten Komponente sehr erniedrigt und wegen der Verluste ist es schwierig, das Spaltungsverhältnis 1 : 1 nachzuweisen.

Es mußten erstens größere Substanzmengen, als zur Verfügung standen, angewendet und außerdem bessere Trennungsverfahren ausgearbeitet werden. Desgleichen haben vor kurzem E. Fischer und K. Freudenberg[1]) den Pentamethyl-m-digallussäuremethylester synthetisch dargestellt und gefunden, daß der Schmelzpunkt, sowie die übrigen Eigenschaften mit meinen Angaben übereinstimmen. Da die Körper auf verschiedenem Wege gewonnen wurden und die Reinheit des von mir dargestellten Körpers auch festgestellt ist, so sind die Körper sicher identisch.

Die obigen Ausführungen zusammenfassend, sind sämtliche in den beiden Abhandlungen beschriebenen Verbindungen mit den angegebenen Konstanten in der Literatur beizubehalten.

Budapest, den 12. Oktober 1912.

---

[1]) Ber. 45, 2709 (1912).

Berichtigungen.

Bd. 86 S. 320 Zle. 9 von ob. anstatt 0,1964 lies 1,1964.
„ „ S. 321 „ 2 von unten statt V. lies W.
„ „ S. 318 u. ff. anstatt Lubkowsky lies Zubkowsky.
„ „ S. 322 letzte Zeile: Chem. Centr. 1906 . . gehört zu Anm. 1.
„ „ S. 323 Zle. 13 von unten statt Grautom lies Grantom.
„ „ S. 323 „ 4 „ „ statt $C_6H_5{=}C$ lies C_6H_5C.
„ „ S. 324 „ 17 „ „ statt $C_6H_5COC_2H_5$ lies $C_6H_5COOC_2H_5$.
„ „ S. 334 „ 11 von oben statt $C_6H_5CONC_2H_5$ lies $C_6H_5COOC_2H_5$.
„ „ S. 334 „ 11 von unten statt folgende lies vorhergehende.

Infolge eines Versehens bei der Korrektur ist auf Seite 377 in Zeile 7 von unten das Mittel zu 3,33 angegeben, während es 2,99 heißen muß. Dem entsprechend ändern sich auch die übrigen Zahlen, und man erhält als Endresultat auf Seite 378 in der oben angegebenen Gleichung statt 10,182 die Zahl 9,890. Durch diese Änderung wird das Gesamtergebnis in keiner Weise berührt.

In der achten Zeile von unten auf Seite 378 muß es statt 163 Mol. Carbonat 63 heißen.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1912.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 85 und 86.

Autorenregister.

Becker, G. A., s. W. König u. G. A. Becker.

Benrath, A., über photochemische Reaktionen in wäßriger Lösung 86, 336.

Bödtker, E., über die Oxydationsprodukte der Sebacinsäure 85, 221.

Bönitsch, G., s. F. Reitzenstein u. G. Bönitsch.

Cruikshanks, G. S., semicyklische 1,5-Diketone durch Addition von 3-Methylcyklohexanon an Anisylidenacetophenon u. an Dibenzalaceton 86, 269.

Curtius, Th., Mitteilungen aus dem Institut der Universität Heidelberg 85, 37; 137; 386; 393; 86, 113; 133.

Curtius, Th., über die Reduktion der aromatischen Aldazine 85, 37; 137; 393.

Curtius, Th., u. K. **Kof**, über die Reduktion der Ketonhydrazine u. Ketazine des Tetramethyl-p-diaminobenzophenons und Fluorenons 86, 123.

Deussen, E., über eine Methode zur Prüfung der Reinheit optisch aktiver Verbindungen, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Rotationsdispersion 85, 484; 86, 425.

Eldik Thieme, B. W. van, Einwirkung konz. Schwefelsäure auf Trilaurin 85, 284.

Erdmann, E., Autoxydation von Trichloräthylen, 85, 78; Erwiderung auf die Bemerkung von H. Staudinger über die Autoxydation von Trichloräthylen 86, 111.

Fischer, O., u. H. **Ziegler**, zur Kenntnis des α-Methylanthracens u. einiger Anthracenderivate 86, 289; über Oxoniumsalze einiger Oxyanthrachinonäther 297.

Flury, F., s. A. Gutbier u. F. Flury.

Franzen, H., über die Einwirkung von Formaldehyd auf Cyankalium 86, 133.

Gebhard, K., das Benzolproblem 86, 540.

Georgi, R., semicyklisches 1,5-Diketon aus Cyklopentanon u. Benzalacetophenon 86, 232.

Georgi, R., u. A. **Schwyzer**, Versuche, d-Fenchon oder Campher an Benzalacetophenon oder an andere α,β-ungesättigte Ketone zu addieren 86, 273.

Grünewald, W., s. A. Gutbier u. W. Grünewald.

Gutbier, A., Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen 85, 321; 86, 150.

Gutbier, A., u. F. **Flury**, über Halogenosalze des Tellurs 86, 150.

Gutbier, A., u. W. **Grünewald**, über Hexabromoseleneate 85, 321.

Heyl, R. C:son, über Malzdiastase u. die Einwirkung von Kaliumphosphaten auf dieselbe 86, 433.
Hinsberg, O., über die Sulfoxyd- u. Sulfongruppe 85, 337.
Hofmann, K. B., über die Kenntnis der klassischen Völker von den Vitriolen u. der Stypteria 86, 305.

v. Ismailsky, neue Synthese von Benzalchinaldin 85, 90.

Jegorow, J., über eine neue Bestimmungsmethode des Ortes der doppelten Bindung 86, 521.

Kellerhoff, E., s. E. Müller, G. Wegelin u. E. Kellerhoff.
Klinger, M., s. C. Willgerodt u. M. Klinger.
Kof, K., s. Th. Curtius u. K. Kof.
Köhler, J., Beiträge zur Kenntnis des Vorkommens u. der Bildungsweise der Harzsäuren. II. 85, 523; chemische Untersuchung des Fichtenharzes (von *Picea excelsa* Lk.). III. 534.
König, W., über Chinolinfarbstoffe 85, 514; zur Frage der Konstitution der Cyaninfarbstoffe 86, 166.
König, W., u. G. A. Becker, über den Zusammenhang zwischen Farbe u. Konstitution der Pyridinfarbstoffe aus sekundären aromatischen Aminen 85, 353.
Krammer, A., zur Kenntnis der aromatischen Farbstoffe 86, 359.
Kuhn, E., s. A. Lipp u. E. Kuhn.
Kunckell, F., u. R. Lillig, über einen roten Indigo, den 4,4'-Dimethyl-5,5'-dichlorindigo 86, 517.
Kunckell, F., u. H. Schneider, über den 4,5—4'5'-Tetramethylindigo 86, 429.
Kunckell, F., u. G. Ulex, rationelle Darstellung der Benzolhomologen 86, 518.

Leubner, A., s. R. Luther u. A. Leubner.
Liebig, H. von, über Resorcinbenzein u. Fluorescein 85, 97, 241; über die Armstrongsche Benzolformel 86, 175; über Fluorescein 472.
Liebl, F., s. F. Reverdin u. F. Liebl.
Lillig, R., s. F. Kunckell u. R. Lillig.
Lipp, A., u. E. Kuhn, zur Kenntnis des Ghedda- oder ostindischen Wachses 86, 184.
Luther, R., u. A. Leubner, Bemerkungen über die Farbe alkalischer Hydrochinonlösungen u. deren Oxydationsprodukte 85, 233; über die Dissoziation von Chinhydron in wäßriger Lösung 85, 314.

Mauthner, F., über neue synthetische Glucoside 85, 564; über die Verkettung der Phenolcarbonsäuren 85, 308; Berichtigung hierzu 86, 432; Richtigstellgung 550.
Medinger, R., Salze der Aminophenole mit zweibasischen Säuren 86, 345.
Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden 85, 90; 353; 514; 86, 166.
Mohr, E., über reversible Umlagerung mancher Carbonsäuren in Ketenhydrate 85, 334.
Müller, E., G. Wegelin u. E. Kellerhoff, die Kupfersalze der Ferro- u. Ferricyanwasserstoffsäure 86, 82.

Oesterle, O. A., über die Einwirkung von Ammoniak auf Chrysophansäuremonomethyläther, 85, 230.

Parck, K., Mono- u. Dibenzyl-α-phenäthylamin 86, 284.
Petrenko-Kritschenko, P., über die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Aldehyden, Ammoniak u. Aminen 85, 1.
Petterson, L., über einige Metallsalze u. komplexe Metallderivate der Cyancarbonsäuren u. deren Ester 86, 458.
Plockstiess, M., s. C. Willgerodt u. M. Plockstiess.

Rabcewicz-Zubkowsky, J., üb. die Einwirkung von Alkylaten auf Ester der Mineralsäuren 86, 318; s. a. W. Tischtschenko, L. J. Woelz u. J. Rabcewicz-Zubkowsky.
Rassow, B., Mitteilungen aus der

technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig 85, 489, 497.
Rassow, B., u. O. Reuter, über die Kondensation von Alkyl-o-toluidinen mit Phosgen 85, 489; über einige Homologe des Auramins u. des Krystallvioletts 497.
Reitzenstein, F., u. G. Bönitsch, Farbwirkung u. Absorption der Dirosanilidine des β-Oxyacroleins und der Ameisensäure 86, 1; 58; Einwirkung von Propargylacetal auf merkurierte Amine 73.
Reuter, O., s. B. Rassow u. O. Reuter.
Reverdin, F., u. F. Liebl, Einwirkung konz. Schwefelsäure auf einige aromat. Nitramine 86, 200.
Rosenburg, A., stereoisomere semicyklische 1,5-Diketone aus 3-Methylcyklohexanon u. Benzalacetophenon 86, 250; s. a. H. Stobbe u. A. Rosenburg.

Schmidt, M. P., über die Spaltung der Azofarbstoffe durch Halogene 85, 235.
Schneider, H., s. F. Kunckell u. H. Schneider.
Schwyzer, A., s. R. Georgi u. A. Schwyzer.
Staudinger, H., Bemerkung zu der Arbeit von E. Erdmann: „Über die Autoxydation von Trichloräthylen" 85, 330.
Stobbe, H., Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig 86, 209; 218; 226; 232; 241; 250; 257; 269; 273.
Stobbe, H., semicyklische 1,5-Diketone der Cyklopentanreihe 86, 209; optisch aktive semicykl. 1,5-Diketone der Cyklohexanreihe 218.
Stobbe, H., u. A. Rosenburg, bicyklischer Ketonalkohol durch Addition von Menthon an Benzalacetophenon 86, 226.
Stollé, R., über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen. XXVI. Abhandlung: über die Einwirkung von Chlor auf Benzalazin u. Benzalbenzhydrazid 85, 386.
Striegler, C., semicyklische 1,5-Diketone durch Addition von Cyklopentanon an Piperonylidenacetophenon u. an Anisylidenacetophenon 86, 241; zwei stereoisomere semicyklische 1,5-Diketone aus 3-Methylcyklohexanon u. Piperonylidenacetophenon 86, 257.
Tischtschenko, W., L. J. Woelz u. J. Rabcewicz-Zubkowsky, zur Kenntnis des Mechanismus der Reaktion von Cannizzaro 86, 322.
Tschitschibabin, A. E., über die Valenz des Kohlenstoffatoms in sogen. „ungesättigten" Verbindungen 86, 381.
Tschugaeff, L., Bemerkungen zur Abhandlung von D. Deussen: „Über eine neue Methode zur Prüfung optisch aktiver Verbindungen; zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Rotationsdispersion" 86, 545.

Ucke, A., s. C. Willgerodt u. A. Ucke.
Ulex, G., s. F. Kunckell u. G. Ulex.

Vaubel, W., die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung von Aragonit u. Kalkspat 86, 366.

Wegelin, G., s. E. Müller, G. Wegelin u. E. Kellerhoff.
Weisspfenning, G., s. Th. Zincke u. G. Weisspfenning.
Wiedemann, E., zur Geschichte der Alchemie 85, 391.
Woelz, L. J., s W. Tischtschenko, L. J. Woelz u. J. Rabcewicz u. Zubkowsky.
Willgerodt, C., u. M. Klinger, über Jodthioäther, Jodsulfone, Jodsulfonsäureester u. ihre Derivate mit mehrwertigem Jod 85, 189.
Willgerodt, C., u. M. Plockstiess, über Jodsulfone u. ihre Derivate mit mehrwertigem Jod 85, 198.
Willgerodt, C., u. A. Ucke, p-Jodbenzaldehyd u. Derivate mit ein- u. mehrwertigem Jod 86, 276.

Zeisel, S., zur Kenntnis der Entstehung der Korksubstanz 85, 226.
Ziegler, H., s. O. Fischer u. H. Ziegler.
Zincke, Th., über Trinitrophenylpyridiniumchlorid 85, 217.
Zincke, Th., u. G. Weisspfenning, über 1,3,4,6-Dinitrophenyldipyridiniumchlorid u. über 1,3,6,4-Dinitroamidopyridiniumchlorid 85, 207.

Sachregister.

Absorption s. Farbwirkung.
Absorptionsspektren s. Farbe.
Aceton C_3H_6O.
Acetondicarbonsäureäthylester $C_9H_{14}O_5$.
Acetophenon C_8H_8O.
Acroleindibromidacetal $C_7H_{14}O_2Br_2$.
Alchemie, zur Geschichte der A. (E. Wiedemann) 85, 391.
Aldazine, über die Reduktion der aromatischen A. (Th. Curtius) 85, 37; 137; 393.
Aldehyde, über die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit A. (P. Petrenko-Kritschenko) 85, 1; Kondensation von Diketonen mit aromatischen A.n (R. Georgi) 86, 238; (C. Striegler) 86, 246; (A. Rosenburg) 86, 254.
Alkylate, über die Einwirkung von A.n auf Ester der Mineralsäuren (G. Rabcewicz-Zubkowsky) 86, 318; s. a. Cannizzarosche Reaktion.
Ameisensäure CH_2O_2.
Amine, über die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit A.n (P. Petrenko-Kritschenko) 85, 1; Einwirkung von Propargylacetal auf merkurierte A. (F. Reitzenstein u. G. Bönitsch) 86, 73; s. a. Pyridinfarbstoffe.
Aminophenole, Salze der A. mit zweibasischen Säuren (R. Medinger) 86, 345; A. u. Ester 356.
Aminophenylquecksilberacetat, $C_8H_9O_2NHg$.
Aminophenylquecksilberchlorid C_6H_6NClHg.
Ammoniak, über die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit A. (P. Petrenko-Kritschenko) 85, 1.
Ammoniumhexabromoseleneat (A. Gutbier u. W. Grünewald) 85, 325; Methyl-A. 327; Dimethyl-A. 327; Trimethyl-A. 328; Äthyl-A. 328; Diäthyl-A. 328; n-Propyl-A. 329; n-Butyl-A. 329; i-Butyl-A. 329; Äthylendi-A. 329; Propylendi-A. 330.
Analysator, Kallabscher Farben-A., s. Farbe.
Anilin C_6H_7N.
Anisidin C_7H_9ON.
Anisoylparaoxybenzoesäuremethylester $C_{16}H_{14}O_5$.
Anisylidenacetophenon s. Acetophenon.
Anthracen $C_{14}H_{10}$.
Anthrachinen $C_{14}H_8O_2$.
Anthranol $C_{14}H_{10}O$.
Antipyrin, 1-Benzyl-A. (Th. Curtius) 85, 67; p-Methylbenzyl-A. 77.
Äpfelsäure $C_4H_6O_5$.
Aragonit, die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung von A. u. Kalkspat (W. Vaubel) 86, 366.
Äthoxyacroleinacetat $C_9H_{16}O_3$.
β-Äthoxy-α-brompropionaldehydacetat $C_9H_{19}O_2Br$.
Atomgewichtskommission, Jahresbericht der internationalen A. für 1912 85, 92.
Auramin, über einige Homologe des A.s u. des Krystallvioletts (B. Rassow u. O. Reuter) 85, 497.
Ausfärbung, über A. einiger Homologe des Auramins (B. Rassow u. O. Reuter) 85, 512. S. a. Farbwirkung.
Autoxydation von Trichloräthylen (E. Erdmann) 85, 78; Bemerkung hierzu (H. Staudinger) 330; Erwiderung hierauf (E. Erdmann) 86, 111.
Azofarbstoffe, über die Spaltung der A. durch Halogene (M. P. Schmidt) 85, 235.

Benzalacetophenon s. Acetophenon.
Benzalbenzhydrazid $C_{14}H_{12}ON_2$.
Benzalchinaldin $C_{17}H_{13}N$.
Benzaldazin $C_{14}H_{12}N_2$; s. a. m-Chlorbenzaldazin, o- u. m-Oxybenzaldazin.
Benzaldehyd C_7H_6O; s. a. Cannizzarosche Reaktion.
Benzoesäureester s. Cannizzarosche Reaktion.
Benzolformel, über die Armstrongsche B. (H. von Liebig) 86, 175.

Benzolhomologe, rationelle Darstellung der B. (F. Kunckell u. G. Ulex) 86, 518.
Benzolproblem, das B. (K. Gebhard) 86, 540.
Benzoresorcin s. 2,4-Dioxybenzophenon.
α-Benzoyl-β-anisyl-β-cyklopentanonyläthan $C_{21}H_{22}O_3$.
α-Benzoyl-β-anisyl-β-(3-methylcyklohexanonyl)äthan $C_{23}H_{26}O_3$.
α-Benzoyl-β-phenyl-β-(2-anisylidencyklopentanonyl)äthan $C_{28}H_{26}O_3$.
α-Benzoyl-β-phenyl-β-(2-benzalcyklopentanonyl)äthan $C_{32}H_{24}O_2$.
α-Benzoyl-β-phenyl-β-(3-methylcyklohexanonyl)äthan $C_{32}H_{24}O_2$.
α-Benzoyl-β-phenyl-β-(2-piperonylidencyklopentanonyl)äthan $C_{28}H_{24}O_4$.
α-Benzoyl-β-piperonyl-β-(2-anisylidencyklopentanonyl)äthan $C_{29}H_{26}O_5$.
α-Benzoyl-β-piperonyl-β-(2-benzalcyklopentanonyl)äthan $C_{28}H_{24}O_4$.
Benzoyl-β-piperonyl-β-cyklopentanonyläthan $C_{21}H_{20}O_4$.
α-Benzoyl-β-piperonyl-β-(3-methylcyklohexanonyl)äthan $C_{23}H_{24}N_4$.
α-Benzoyl-β-piperonyl-β-(2-piperonylidencyklopentanonyl)äthan $C_{29}H_{24}O_6$.
Benzylhydrazin $C_7H_{10}N_2$.
1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon $C_{11}H_{12}ON_2$.
1-Benzyl-3-methylpyridazinon $C_{12}H_{14}ON_2$.
1-Benzyl-3-phenyl-5-pyrazolon $C_{16}H_{14}ON_2$.
Berichtigungen 86, 112; 551; Richtigstellungen (F. Mauthner) 86, 432, 550.
Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$.
Bindung, über eine neue Bestimmungsmethode des Ortes der doppelten B. (Joh. Jegorow) 86, 521.
Bromcyanpyridin $C_6H_5N_2Br$.

Campher s. Fenchon.
Cannizzaro, zur Kenntnis des Mechanismus der Reaktion von C. (W. Tischtschenko, J. J. Woelz u. J. Rabcewicz-Zubkowsky) 86, 322.
Carbazolin $C_{12}G_{15}N$.
Carbonsäuren, über die reversible Umlagerung mancher C. in Ketenhydrate (E. Mohr) 85, 334.
Cäsiumhexabromoseleneat (A. Gutbier u. W. Grünewald) 85, 326.
Cerotinsäure $C_{26}H_{52}O_2$.
Cerylalkohol $C_{26}H_{54}O$.
Chinaldin $C_{10}H_9N$; s. a. Benzalchinaldin.
Chinhydron $C_{12}H_{10}O_4$.
Chinolin C_9H_7N.
Chinolin-Indolfarbstoffe, über Ch. (W. König) 85, 514.
Chinoxalin $C_8H_6N_2$.
m-Chlorbenzaldazin $C_{14}H_{10}N_2Cl_2$.
m-Chlorbenzylhydrazin $C_7H_9N_2Cl$.
m-Chlordibenzylamin $C_{14}H_{13}NCl_2$.
m-Chlordibenzylhydrazin $C_{14}H_{14}N_2Cl_2$.
Chlorhydrine, Einwirkung von Laurinaten auf Chl. (B. W. van Eldik Thieme) 85, 286.
Chromophore s. Farbwirkung.
Chrysophansäure $C_{15}H_{10}O_4$.
Cyancarbonsäuren, über einige Metallsalze u. komplexe Metallderivate der C. u. deren Ester (L. Petterson) 86, 458.
Cyanessigsäure $C_3H_3O_2N$.
Cyaninfarbstoffe, zur Frage der Konstitution der C. (W. König) 86, 166.
Cyankalium, über die Einwirkung von Formaldehyd auf C. (H. Franzen) 86, 133.
Cyanpropionsäure $C_4H_5O_2N$.
Cyklohexanreihe, optisch aktive semicyklische 1,5-Diketone der C. (H. Stobbe) 86, 218.
Cyklopentanreihe, semicyklische 1,5-Diketone der C. (H. Stobbe) 86, 209; 232; 241.

Diazobenzolsulfonsäure $C_6H_6O_3N_2S$.
Dibenzylamin $C_{14}H_{15}N$.
Diglykolamidsäure $C_4H_7O_4N$.
p-Dijodbenzoin $C_{14}H_{10}O_2J_2$.
Diketone, semicyklische 1,5-D. der Cyklopentanreihe (H. Stobbe) 86, 209; optisch-aktive semicyklische 1,5-D. der Cyklohexanreihe 218; semicyklisches 1,5-D. aus Cyklopentanon u. Benzalacetophenon (R. Georgi) 86, 232; semicykl. 1,4-D. durch Addition von Cyklopentanon an Piperonylidenacetophenon u. an Anisylidenacetophenon (C. Striegler) 86, 241; stereoisomere semicykl. 1,5-D. aus 3-Methylcyklohexanon u. Benzalacetophenon (A. Rosenburg) 250; zwei stereoisomere semicykl. 1,5-

D. aus 3-Methylcyklohexanon u. Piperonylidenacetophenon (C. Striegler) 257; semicykl. 1,5-D. durch Addition von 3-Methylcyklohexanon an Anisylidenacetophenon u. an Dibenzalaceton (G. S. Cruikshanks) 269.
2,4-Dimethylbenzylhydrazin $C_9H_{14}N_2$.
2,4-Dimethylbenzyl-3-phenyl-5-pyrazolon $C_{18}H_{18}ON_2$.
Dimethyldiamidodi-o-tolylketon $C_{17}H_{20}ON_2$.
Dinitroamidophenylpyridiniumchlorid $C_{11}H_9O_4N_4Cl$.
Dinitrophenyldipyridiniumchlorid $C_{16}H_{13}O_4N_3Cl$.
Dinitrophenylpyridiniumchlorid $C_{11}H_8O_4N_2Cl$.
2,4-Dioxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_3$.
2,4-Dioxybenzoylbensoesäure $C_{14}H_{10}O_5$.
3,6-Dioxyphenylxanthen $C_{19}H_{14}O_3$.
p-Diphenylaminharnstoff $C_{13}H_{13}ON_3$.
Diphenyldioxybicyklooctan $C_{20}H_{22}O_2$.
Diphenylfurodiazol $C_{14}H_{10}ON_2$.
Diphenylhydrazin $C_{12}H_{12}N_2$.
2,4-Diphenyl-5-isopropyl-8-methyl-9-keto-4-oxybicyklononan $C_{25}H_{30}O_2$.
Diphenylmethanfarbstoffe, über D. (B. Rassow u. O. Reuter) 85, 501.
Diphenylsulfoxydmethan $C_{13}H_{12}O_2S_2$.
Dipiperonylhydrazin $C_{16}H_{16}O_4N_2$.
Dirosanilidine, Farbwirkung u. Absorption der D. des β-Oxyacroleins u. der Ameisensäure (F. Reitzenstein u. G. Bönitsch) 86, 1, 58.

Eisenchlorid, über Oxydationswirkungen des E.s u. Eisennitrates (A. Benrath) 86, 336, 339.
Enzyme s. Malzdiastase.
Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$.
Ester s. Alkylate.

Farbe, über den Zusammenhang zwischen F. u. Konstitution der Pyridinfarbstoffe aus sekundären aromatischen Aminen (W. König u. G. A. Becker) 85, 353.
Farbstoffe s. Azofarbstoffe, Chinolin-Indolfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe, Dirosanilidine, Diphenylmethanfarbstoffe, Fluorescein, Pyridinfarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe.
Farbwirkung, über F. u. Absorption der Dirosanilidine des β-Oxyacroleins u. der Ameisensäure (F. Reitzenstein u. G. Bönitsch) 86, 1, 58.
Fenchon $C_{10}H_{16}O$.
Ferro- u. Ferricyanwasserstoffsäure, die Kupfersalze der F. (E. Müller, G. Wegelin u. E. Kellerhoff) 86, 82.
Fichtenharz s. Harz.
Formaldehyd CH_2O.
Fluoran $C_{20}H_{12}O_3$.
Fluoren $C_{13}H_{10}$.
Fluorenon $C_{13}H_8O$.
Fluorescein $C_{20}H_{12}O_5$.
Fluoresceinreihe, über Alkalisalze der Fl. (H. von Liebig) 85, 115.
Fluorescin $C_{20}H_{14}O_5$.
Furfurol $C_5H_4O_2$.

Gheddawachs s. Wachs.
Glucoside, über neue synthetische Gl. (F. Mauthner) 85, 564.
Glykolsäure $C_2H_4O_3$.

Harnstoff CH_4ON_2.
Harnstoffe, zur Kenntnis der aromatischen H. (A. Krammer) 86, 359.
Harz, chemische Untersuchung des Fichten-Harzes (von *Picea excelsa* Lk.) (J. Köhler) 85, 534.
Harzsäuren, Beiträge zur Kenntnis des Vorkommens u. der Bildungsweise der H. II. (J. Köhler) 85, 523.
Heterocyklische Verbindungen s. Hydrazinabkömmlinge.
Hexabromoseleneate, üb. H. (A. Gutbier u. W. Grünewald) 85, 321.
Hexamethyltriamidophenyldi-o-tolylcarbinol $C_{27}H_{35}ON_3$.
Hexylen C_6H_{12}.
Hydrazinabkömmlinge, über die Überführung von H.n in heterocykl. Verbindungen (R. Stollé) XXVI. Abhandlung: Über die Einwirkung von Chlor auf Benzalazin u. Benzalbenzhydrazid 85, 386.
Hydrinden C_9H_{10}.
Hydrochinon $C_6H_6O_2$.

Indigo, über den 4,5—4'5'-Tetramethyl-I. (F. Kunckell u. H. Schneider) 86, 429; über einen roten I., den 4,4'-Dimethyl-5,5'-dichlor-I. (F. Kunckell u. R. Lillig) 517.
Indol C_8H_7N; über Chinolin-I.-farbstoffe (W. König) 85, 514.

Indolcarbonsäure $C_9H_7O_2N$.
p-Isopropylbenzaldazin $C_{20}H_{24}N_2$.
p-Isopropylbenzylhydrazin $C_{10}H_{16}N_2$.
p-Isopropyldibenzylhydrazin $C_{20}H_{28}N_2$.

p-Jodbenzaldehyd C_7H_5OJ.
p-Jodbenzolsulfonsäurechlorid $C_6H_5O_2ClJS$.
p-Jodbenzolsulfonsäuremethylester $C_7H_7O_3JS$.
p-Jodphenyläthylsulfon $C_8H_9O_2JS$.
p-Jodphenyl-p-benzoesäureäthylestersulfon $C_{15}H_{13}O_4JS$.
p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon $C_{13}H_9O_4JS$.
p-Jodphenylphenylsulfon $C_{12}H_9O_2JS$.
p-Jodphenyl-p-tolylsulfon $C_{13}H_{11}O_2JS$.
p-Jodphenyl-p-xylylsulfon $C_{14}H_{13}O_2JS$.
p-Jodthiophenetol C_6H_9JS.

Kaliumhexabromoseleneat (A. Gutbier u. W. Grünewald) 85, 326.
Kaliumphosphate, über die Einwirkung von K.n auf Malzdiastase (R. C:son Heyl) 86, 433.
Kalkspat, die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung von Aragonit u. K. (W. Vaubel) 86, 366.
Ketazine s. Ketonhydrazine.
Ketenhydrate, über die reversible Umlagerung mancher Carbonsäuren in K. (E. Mohr) 85, 334.
Ketonalkohol, bicykl. K. durch Addition von Menthon an Benzalacetophenon (H. Stobbe u. A. Rosenburg) 86, 226.
Ketonhydrazine, über die Reduktion der K. u. Ketazine des Tetramethyl-p-diaminobenzophenons u. Fluorenons (Th. Curtius u. K. Kof) 86, 113.
Ketonsäureester, Benzylhydrazin u. K. (Th. Curtius) 85, 45.
Kohlenstoffatom, über die Valenz des K.s in sogen. „ungesättigten" Verbindungen (A. E. Tschitschibabin) 86, 381; über d. dreiwertige K. 413; Tautomerieerscheinungen 417; die Veränderungen der Reaktivität im Zusammenhange mit Veränderungen der Struktur von „ungesättigten" Verbindungen 418; stereochemische Vorstellungen 422; über den zweiatomigen Kohlenstoff 423.
Kolophonsäure $C_{20}H_{30}O_2$.
Komplexe Metallderivate s. Cyancarbonsäuren.
Konstitution s. Farbe.
Korksubstanz, zur Kenntnis der Entstehung der K. (S. Zeisel) 85, 226.
Krystallviolett, über einige Homologe des K.s (B. Rassow u. O. Reuter) 85, 497.
Kupfersalze, die K. der Ferro- u. Ferrocyanwasserstoffsäure (E. Müller, G. Wegelin u. E. Kellerhoff) 86, 82.

Laurin, Darstellung von β-Mono-L. (B. W. van Eldik Thieme) 85, 289; α-Mono-L. 292; β-Di-L. 292; α-Di-L. 298.
Laurinate s. Trilaurin.
Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$.
Lävopimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$.
Lepidin $C_{10}H_9N$.
Leukobasen, Kondensation von L. mit Propargylacetal (F. Reitzenstein u. G. Bönitsch) 86, 38 u. ff.; mit Propargylaldehyd 46 u. ff.; mit Äthoxyacroleinacetat 58; Darstellung von L. der Ameisensäure 64.
Lichtwirkungen s. Photochemische Reaktionen u. Sonnenlicht.

Malachitgrün s. Leukobasen.
Malzdiastase, über M. u. die Einwirkung von Kaliumphosphat auf dieselbe (R. C:son Heyl) 86, 433.
Menthon $C_{10}H_{18}O$.
Metallorganische Verbindungen s. Amine u. Cyanessigsäure.
m-Methoxybenzaldazin $C_{16}H_{16}O_2N_2$.
o-Methoxybenzylhydrazin $C_8H_{14}ON_2$.
o-Methoxybenzyl-o-methoxybenzalhydrazon $C_{16}H_{18}O_2N_2$.
o-Methoxydibenzylhydrazin $C_{16}H_{20}O_2N_2$.
Methylamin CH_5N.
4-Methylbenzylhydrazin $C_8H_{12}N_2$.
Methylcyklohexanon $C_7H_{12}O$.
Mineralsäuren, über die Einwirkung von Alkylaten auf Ester der M. (J. Rabcewicz-Zubkowsky) 86, 318.

α-Naphthaldazin $C_{22}H_{16}N_2$.
Naphthylamin $C_{10}H_9N$.
Nitramine, Einwirkung konz. Schwefelsäure auf einige aromatische N. (F. Reverdin u. F. Liebl).

3. Mitteilung: Derivate von o- u. p-Phenetidin 86, 200.

Oleinsäure $C_{18}H_{34}O_2$.
Optisch aktive Verbindungen, über eine Methode zur Prüfung der Reinheit o. a. V. (E. Deussen) 85, 484; Bemerkungen hierzu (L. Tschugaeff) 86, 545; zur Prüfung der Reinheit a. a. V. (E. Deussen) 2. Mitteilung 86, 425.
Ortsbestimmung s. Bindung.
Oxalsäure $C_2H_2O_4$.
Oxoniumsalze s. Chinhydron.
Oxyacetophenon $C_8H_8O_2$.
β-Oxyacrolein $C_3H_4O_2$.
Oxyanthrachinonäther, über Oxoniumsalze einiger O. (O. Fischer u. H. Ziegler) 86, 297.
Oxyazobenzol $C_{12}H_{10}ON_2$.
Oxybenzaldazin $C_{14}H_{12}O_2N_2$.
Oxybenzaldehyd $C_7H_6O_2$.

o-Oxybenzyl-o-methoxybenzalhydrazon $C_{15}H_{16}O_2N_2$.
Oxydationswirkungen, über O. des Eisenchlorids u. Eisennitrats (A. Benrath) 86, 336, 339; andere Oxydationsmittel 344.
Oxydibenzylhydrazin $C_{14}H_{16}O_2N_2$.
Oxyquecksilbercyanessigsäure s. Cyanessigsäure.

Pentamethyltriamidophenyldi-o-tolylcarbinol $C_{26}H_{33}ON_3$.
Phenäthylamin $C_8H_{11}N$.
Phenetidin $C_8H_{11}ON$.
Phenmorpholin C_8H_9ON.
Phenolcarbonsäuren, über die Verkettung der Ph. (F. Mauthner) 85, 308; Berichtigung hierzu 432; Richtigstellung 86, 550.
Phenylsulfoxydphenylsulfonmethan $C_{13}H_{12}O_3S_2$.
Phosgen, über die Kondensation von Alkyl-o-toluidinen mit Ph. (B. Rassow u. O. Reuter) 85, 489.
Photochemische Reaktionen, über ph. R. in wäßriger Lösung (A. Benrath) 86, 336.
Phthalsäure $C_8H_6O_4$.
Piperidon C_5H_9ON.
Piperonal $C_8H_6O_3$.
Piperonaldazin $C_{16}H_{12}O_4N_2$.
Piperonylhydrazin $C_8H_{10}O_2N_2$.
Piperonylidenacetophenon s. Acetophenon.
1-Piperonyl-3-methyl-5-pyrazolon $C_{12}H_{12}O_3N_2$.
1-Piperonyl-3-phenyl-5-pyrazolon $C_{17}H_{14}O_3N_2$.
Propargylacetal $C_7H_{12}O_2$.
Propargylaldehyd C_3H_2O.
Propionsäure $C_3H_6O_2$.
Pyrazolblau, P. des 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolons (Th. Curtius) 85, 65.
Pyridin C_5H_5N.
Pyridinfarbstoffe, über den Zusammenhang zwischen Farbe u. Konstitution der P. aus sekundären aromatischen Aminen (W. König u. G. A. Becker) 85, 353; Darstellung der Farbstoffe 371 u. ff.
Pyridon C_5H_5ON.

Quecksilberverbindungen s. Cyanessigsäure.

Reaktivität s. Kohlenstoffatom.
Resorcinbenzein $C_{19}H_{12}O_3$.
Resorcinblau (H von Liebig) 85, 256.
Resorcinbraun (H. von Liebig) 85, 258.
Rotationsdispersion s. Optisch aktive Verbindungen.
Rubazonsäure s. 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon.
Rubidiumhexabromoseleneat (A. Gutbier u. W. Grünewald) 85, 326.

Salazin s. o-Oxybenzaldazin.
Salpetrigsäureester, Einwirkung von Salzsäure auf S. (J. Jegorow) 86, 523.
Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$.
Selen, Reinigung des S.s (A. Gutbier u. W. Grünewald) 85, 323.
Seleneate s. Hexabromoseleneate.
Sonnenlicht, Einwirkung von S. auf verschiedene Anthracenabkömmlinge (O. Fischer u. H. Ziegler) 86, 294.
Stereochemisches s. Kohlenstoffatom.
Struktur s. Kohlenstoffatom.
Strukturbestimmungen s. Bindung.
Stypteria, über die Kenntnis der klassischen Völker von den Vitriolen u. der St. (K. B. Hofmann) 86, 305.
Sulfone, über Jod-S. u. ihre Derivate mit mehrwertigem Jod (C.

Willgerodt u. M. Klinger) 85, 189, 198.
Sulfongruppe s. Sulfoxydgruppe.
Sulfonsäureester, über Jod-S. u. ihre Derivate mit mehrwertigem Jod (C. Willgerodt u. M. Klinger) 85, 189.
Sulfoxydgruppe, über die Sulfon- u. S. (O. Hinsberg) 85, 337; die Sulfoxydgruppe 348; die Sulfongruppe 349.

Tautomerieerscheinungen s. Kohlenstoffatom.
Tellur, über Halogenosalze des T.s (A. Gutbier u. F. Flury) 86, 150; Chlorosalze 154; Bromosalze 160.
Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$.
Tetramethyldiamidodi-o-tolylketon $C_{19}H_{24}ON_2$.
Tetramethyl-p-diaminobenzophenon (Michlers Keton) $C_{17}H_{20}N_2$.
Tetramethylindigo, über den 4,5—4',5'-T. (F. Kunckell u. H. Schneider) 86, 429.
Tetramethyltriamidophenyldi-o-tolylcarbinol $C_{25}H_{31}ON_3$.
Thioäther, über Jod-Th. u. ihre Derivate mit mehrwertigem Jod (C. Willgerodt u. M. Klinger) 85, 189.
Toluidin C_7H_9N.
Toluylsäure $C_8H_9O_2$.
p-Tolylbenzaldehydjodiniumverbindungen, über p-T. (C. Willgerodt u. A. Ucke) 86, 277 u. ff.
Trichloräthylen C_2HCl_3.
Triglykolamidsäure $C_6H_9O_6N$.
Trilaurin $O_{39}H_{74}O_6$.
Trimethoxyanthrarufin $C_{17}H_{14}O_6$.
Trimethyldiamido-o-tolylketon $C_{18}H_{22}ON_2$.
Trimethyldibenzylhydrazin $C_{20}H_{28}N_2$.
Trimethylentrisulfoxyd $C_3H_6O_3S_3$.
Trimethylgalloyl-3,4-dimethylgallussäuremethylester $C_{20}H_{22}O_9$.
Trimethylgalloylparaoxybenzoesäuremethylester $C_{18}H_{18}O_7$.
Trimethylgalloylvanillinsäuremethylester $C_{19}H_{20}O_8$.
Trinitrophenylpyridiniumchlorid $C_{11}H_7O_6N_4Cl$.
Triphenylmethanfarbstoffe, über Tr. (B. Rassow u. O. Reuter) 85, 508.

Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$.
Ungesättigte Verbindungen s. Bindung u. Valenz.

Valenz, über die V. des Kohlenstoffatoms in sogen. „ungesättigten" Verbindungen (A. E. Tschitschibabin) 86, 381.
Veratroylparaoxybenzoesäuremethylester $C_{18}H_{18}O_7$.
Veratroylvanillinsäuremethylester $C_{17}H_{16}O_6$.
Vitriole, über die Kenntnis der klassischen Völker von den V.n u. der Stypteria (K. B. Hofmann) 86, 305.

Wachs, zur Kenntnis des Ghedda- oder ostindischen W.s (A. Lipp u. E. Kuhn) 86, 184.
Weinsäure $C_4H_6O_6$.

Xylidin $C_8H_{11}N$.

α-Zimtacyl-β-phenyl-β-(3-methylcyklohexanonyl)äthan $C_{24}H_{26}O_2$.
Zimtaldehyd C_9H_8O.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_2O Formaldehyd, über die Einwirkung von F. auf Cyankalium (H. Franzen) 86, 133; Bildung von Glykolsäure, Tri- u. Diglykolamidsäure u. Glykokoll 140 u. ff.

CH_2O_2 Ameisensäure, Farbwirkung u. Absorption der Dirosanilidine der A. (F. Reitzenstein u G. Bönitsch) 86, 1, 58; Darstellung von Leukobasen der A. 64 u. ff.

CH_5N Methylamin, Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Benzaldehyd u. M. (P. Petrenko-Kritschenko) 85, 20.

— 1 III —

CH_4ON_2 Harnstoff, Dimethyldi-o-tolyl-H. (B. Rassow u. O. Reuter) 85, 495; Überführung dess. in Tetranitrodimethyldiaminodi-o-tolyl-H. 495; Diäthyldi-o-toluyl-H. 497.

C_2-Gruppe.

C_2HCl_3 Trichloräthylen, Autoxydation von Tr. (E. Erdmann) 85, 78; Bemerkung hierzu (H. Staudinger) 330; Erwiderung hierauf (E. Erdmann) 86, 111.

$C_2H_2O_4$ Oxalsäure, O. u. Aminophenole (R. Medinger) 86, 352.

$C_2H_4O_3$ Glykolsäure, Bildung von Gl. bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Cyankalium (H. Franzen) 86, 140.

C_3-Gruppe.

C_3H_2O Propargylaldehyd, Addition u. Kondensation des P.s mit Leukobasen (F. Reitzenstein u. G. Bönitsch) 86, 46 u. ff. Kondensation von Pr. mit p-Aminophenylquecksilberacetat 77; mit p-Aminophenylquecksilberchlorid 78.

$C_3H_4O_2$ β-Oxyacrolein, Farbwirkung u. Absorption der Dirosanilidine des β-O.s (F. Reitzenstein u. G. Bönitsch) 86, 1.

C_3H_6O Aceton, semicykl. 1,5-Diketon durch Addition von 3-Methylcyklohexanon an Dibenzal-A. (G. S. Cruikshanks) 86, 269.

$C_3H_6O_2$ Propionsäure, α-Piperonylhydrazon-P. (Th. Curtius) 85, 471; α-o-Methoxybenzylhydrazon-Pr. (Th. Curtius) 85, 418; α-m-Methoxybenzylhydrazon-P. 431; α-p-Methoxybenzylhydrazon-Pr. 444.

— 3 III —

$C_3H_3O_2N$ Cyanessigsäure, Cuproverbindung der C. (L. Petterson) 86, 459; Ferriverbindung 460; Quecksilberverbindungen 462; Oxyquecksilber-C. sowie Salze u. Ester derselben 464 u. ff.

$C_3H_6O_3S_3$ Trimethylentrisulfoxyd, über Tr. (O. Hinsberg) 85, 339; Mononatriumsalz 340; Einwirkung von Benzaldehyd auf Tr. 342; Benzolazoverbindung 343; Naphthalinazoverbindung 343.

C_4-Gruppe.

$C_4H_6O_4$ Bernsteinsäure, B. u. Aminophenole (R. Medinger) 86, 350.

$C_4H_6O_5$ Äpfelsäure, Ä. u. Aminophenole (R. Medinger) 86, 349.

$C_4H_6O_6$ Weinsäure, W. u. Aminophenole (R. Medinger) 86, 346.

— 4 III —

$C_4H_5O_2N$ Cyanpropionsäure, über α-Oxyquecksilber-α-C. (L. Pettersson) 86, 470.

$C_4H_7O_4N$ Diglykolamidsäure, Bildung von D. bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Cyankalium (H. Franzen) 86, 142, 144, 146; Quecksilbersalz 147.

C_5-Gruppe.

$C_5H_4O_2$ Furfurol, Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit F. u. Ammoniak (P. Petrenko-Kritschenko) 85, 34.

C_5H_5N Pyridin, Darstell. des αα′-Diphenyl-P.s (P. Petrenko-Kritschenko) 85, 15; Chlorderivat 16, 27.

— 5 III —

C_5H_5ON Pyridon, αα′-Diphenyl-γ-pyridon-ββ′-dicarbonsäureester (P. Petrenko-Kritschenko) 85, 11; αα′-Diphenyl-γ-P. 14; Tautomerie des Esters 17; N-Methyl-Derivat des Esters 23; N-Methyl-αα′-diphenyl-γ′-P. 25; N-Äthyl-Derivat des Esters 31; N-Äthyl-αα′-diphenyl-γ-P. 32.

C_5H_9ON Piperidin, αα′-Diphenyl-γ-piperidon-ββ′-dicarbonsäuremethyl- u. äthylester (P. Petrenko-Kritschenko) 85, 7, 8; Salze 9; N-Methyl-Derivat 20; N-Äthyl-Derivat 27; über Triphenyl-P. u. Triphenylpiperidondicarbonsäureester 35.

C_6-Gruppe.

C_6H_{12} Hexylen, Strukturbestimmung des H.s (J. Jegorow) 86, 539.

— 6 II —

$C_6H_6O_2$ Hydrochinon, über die Farbe alkalischer H.-Lösungen und deren Oxydationsprodukte (R. Luther u. A. Leubner) 85, 233.

C_6H_7N Anilin, Farbstoff aus Monomethyl-A. u. Bromcyanpyridin (W. König u. G. A. Becker) 85, 372; aus Äthyl-A. u. Bromcyanpyridin 374; aus Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- u. Allyl-A. u. Bromcyanpyridin 376.

— 6 III —

$C_6H_5N_2Br$ Bromcyanpyridin, Farbstoff aus Monomethylanilin u. Br. (W. König u. G. A. Becker) 85, 372; aus Monomethyl-o-, m- u. p-toluidin u. Br. 372; aus Monomethyl-m-Xylidin u. Br. 373; aus Monomethyl-o- u. p-Anisidin u. Br. 373; aus Monomethyl-p-Phenetidin u. Br. 374; aus Äthylanilin u. Br. 374; aus Monoäthyl-p-Toluidin u. Br. 374; aus Äthyl-α- u. β-naphthylamin u. Br. 375; aus Dihydro-α-methylindol u. Br. 377; aus Dihydro-α-p- u. α-m-dimethylindol u. Br. 378, 379; aus Dihydro-β-methylindol u. Br. 379; aus Dihydro-α-β-dimethylindol u. Br. 380; aus Dihydro-α-methyl-β-äthylindol u. Br. 380; aus Carbazolin u. Br. 380; aus Dihydro-α-methyl-β-naphthinidol u. Br. 380; aus Tetrahydrochinolin u. Br. 381; Tetrahydro-p-, m- u. o-methylchinolin u. Br. 381, 382; aus Tetrahydro-p-methoxychinolin u. Br. 382; aus Tetrahydro- u. aus Tetrahydro-p-methylchinaldin u. Br. 382, 383; aus Tetrahydro-α- u. β-naphthochinolin u. Br. 383; aus α-Methyl-, aus α-m-Dimethyl- u. aus p-Chlor-α-methylphenmorpholin u. B. 384; aus Tetrahydrochinoxalin 385.

$C_6H_9O_6N$ Triglykolamidsäure, Bildung von Tr. bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Cyankalium (H. Franzen) 86, 143; zweifach saures Silbersalz 145.

— 6 IV —

$C_6H_6O_3N_2S$ Diazobenzolsulfonsäure, Einwirkung von Chlor auf das Kaliumsalz der D. (M. P. Schmidt) 85, 239.

C_6H_6NClHg Aminophenylquecksilberchlorid, Kondensation ven p-A. mit Propargylacetal (F. Reitzenstein u. G. Bönitsch) 86, 78; mit Äthoxyacroleinacetal 79.

— 6 V —

$C_6H_4O_2ClJS$ p-Jodbenzolsulfonsäurechlorid (C. Willgerodt u. M. Klinger) 85, 189.

C_7-Gruppe.

C_7H_6O Benzaldehyd, Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit B. u. Ammoniak (P. Petrenko-Kritschenko) 85, 7; mit B. u. Methylamin 20; mit B. u. Äthylamin 27.

$C_7H_6O_2$ Oxybenzaldehyd, Tetraacetylgluco-p-O. (F. Mauthner) 85, 567; Gluco-p-O. 568.

C_7H_9N Toluidin, Farbstoffe aus Monomethyl-o-, m- u. p-T. u. Bromcyanpyridin (W. König u. G. A. Becker) 85, 372; aus Monoäthyl-p-T. 374; über die Kondensation von Alkyl-o-T.en mit Phosgen (B. Rassow u. O. Reuter) 85, 489; Einwirkung von Phosgen auf Dimethyl-o-T. 492; auf Monoäthyl-o-T. 496.

$C_7H_{10}N_2$ Benzylhydrazin, B. u. Ketonsäureester (Th. Curtius) 85, 45; über 4-Methyl-B. 71; über 2,4-Dimethyl-B. 137; über asymm. 2,4,5-Trimethyldi-B. 155; über p-Isopropyldi-B. 165; p-Isopropyl-B. 172; m-Chlordi-B. 183, 184; m-Chlor-B. 187; o-Oxydi-B. 394; m-Oxydi-B. 399; o-Methoxydi-B. 414; o-Methoxy-B. 417; m-Methoxydi-B. 425; m-Methoxy-B. 428; p-Methoxy-B. 442; p-Methoxydi-B. 448.

$C_7H_{12}O$ Methylcyklohexanon, Kondensation von M. u. Piperonal (C. Striegler) 86, 267; semicyklische 1,5-Diketone durch Addition von 3-M. an Anisylidenacetophenon u. an Dibenzalaceton (G. S. Cruikshanks) 86, 269.

$C_3H_{12}O_2$ Propargylacetal, Darstellung des Pr.s (F. Reitzenstein u. G. Bönitsch) 86, 34; Kondensation von Leukobasen mit P. 38 u. ff.; Einwirkung von P. auf merkurierte Amine 73.

— 7 III —

C_7H_5OJ p-Jodbenzaldehyd u. Derivate mit ein- u. mehrwertigem Jod (C. Willgerodt u. A. Ucke) 86, 276; Jodosoverbindungen 277.

C_7H_9ON Anisidin, Farbstoffe aus Monomethyl-o- u. p-A. u. Bromcyanpyridin (W. König u. G. A. Becker) 85, 373; aus Allyl-p-A. u. Bromcyanpyridin 376.

$C_7H_9N_2Cl$ m-Chlorbenzylhydrazin, salzsaures m-Ch. (Th. Curtius) 85, 187.

$C_7H_{14}O_2Br_2$ Acroleindibromidacetal, Darstellung des A.s (F. Reitzenstein u. G. Bönitsch) 86, 34.

— 7 IV —

$C_7H_7O_3JS$ p-Jodbenzolsulfonsäuremethylester (C. Willgerodt u. M. Klinger) 85, 191; Derivate des p-J.s mit mehrwertigem Jod 191.

C_8-Gruppe.

$C_8H_6O_3$ Piperonal, Kondensation von Methylcyklohexanon u. P. (C. Striegler) 86, 267.

$C_8H_6O_4$ Phthalsäure, Ph. u. Aminophenole (R. Medinger) 86, 354.

$C_8H_6N_2$ Chinoxalin, Farbstoff aus Tetrahydro-Ch. u. Bromcyanpyridin (W. König u. G. A. Becker) 85, 385.

C_8H_7N Indol, Farbstoff aus Dihydro-I. u. 2,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid (W. König u. G. A. Becker) 85, 377; aus Dihydro-α-methyl-I. u. Bromcyanpyridin 377; aus Dihydro-α-methyl-I. u. 2,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid 378; aus Dihydro-α-p-dimethyl-I. u. Bromcyanpyridin 378; aus Dihydro-β-methyl-I. u. Bromcyanpyridin 379; aus Dihydro-α-β-dimethyl-I. u. Bromcyanpyridin 380; aus Dihydro-α-methyl-β-äthyl-I. u. Bromcyanpyridin 380; aus Dihydro-α-methyl-β-naphth-I. u. Bromcyanpyridin 380.

C_8H_8O Acetophenon, bicyklischer Ketonalkohol durch Addition von Menthon an Benzal-A. (H. Stobbe u. A. Rosenburg) 86, 226; semicyklisches 1,5-Diketon aus Cyklopentanon u. Benzal-A. (R. Georgi) 232; semicyklische 1,5-Diketone durch Addition von Cyklopentanon an Piperonyliden-A. u. an Anisyliden-A. (C. Striegler) 241; stereoisomere semicykl. 1,5-Diketone aus 3-Methylcyklohexan u. Benzal-A. (A. Rosenburg) 250; zwei stereoisomere semicykl. 1,5-Diketone aus 3-Methylcyklohexanon u. Piperonyliden-A. (C. Striegler) 257; semicyklische 1,5-Diketone durch Addition von 3-Methylcyklohexan an Anisyliden-A. (G. S. Cruikshanks) 269; Dibenzaltri-A. (R. Georgi u. A. Schwyzer) 273, 275; Piperidobenzyl-A. 273. S. a 251.

$C_8H_8O_2$ Oxyacetophenon, Tetraacetylgluco-p-O. (F. Mauthner) 85, 566; Gluco-p-O. 567.

$C_8H_9O_2$ Toluylsäure, Methyl-o-toluid der Dimethylamino-o-T. (B. Rassow u. O. Reuter) 85, 495.

$C_8H_{11}N$ Phenäthylamin, Benzylierung von α-Ph. (K. Parck) 86, 284; Monobenzyl-Ph., racemische Form 285; optisch-aktive Form 286; Dibenzyl-α-Ph. 287.

Xylidin, Farbstoff aus Monomethyl-m-X. u. Bromcyanpyridin (W. König u. G. A. Becker) 85, 373.

$C_8H_{12}N_2$ 4-Methylbenzylhydrazin (Th. Curtius) 85, 71; Bichlorid 72; Sulfat 73; Benzalderivat 73; Diacetyl-4-M. 73; Nitroso-4-M. 74; Azid 74.

— 8 III —

C_8H_9ON Phenmorpholin, Farbstoffe aus α-Methyl-, aus α-m-Dimethyl- u. aus p-Chlor-α-methyl-Ph. u. Bromcyanpyridin (W. König u. G. A. Becker) 85, 385.

C_8H_9JS p-Jodthiophenetol, Darstellung des p-J.s (C. Willgerodt u. M. Klinger) 85, 189; Versuche zur Herstellung des Jodidchlorids 189.

$C_8H_{10}O_3N_2$ Piperonylhydrazin (Th. Curtius) 85, 470; salzs. P. 463; Semicarbazid 466; Phenylthiosemicarbazid 467; Nitroso-P. 467; Azid 468; P. u. symm. Di-P. 470.

$C_8H_{11}ON$ Phenetidin, Farbstoff aus Monomethyl-p-Ph. u. Bromcyanpyridin (W. König u. G. A. Becker) 85, 374; Dimethyl-o-Ph. (F. Reverdin u. F. Liebl) 86, 200; 3,5-Dinitromethylnitramino-o-Ph. 201, 206; 3,5-Dinitromonomethyl-o-Ph. 202; 3,5-Dinitromethylnitrosamino-o-Ph. 202; Dimethyl-p-Ph. 203; 3,5-Dinitromethylnitrosamino-p-Ph. 203; 3,5-

Dinitromethylnitramino-p-Ph. 204, 206; 3,5-Dinitromonomethyl-p-Ph. 205.

$C_8H_{12}ON_2$ Methoxybenzylhydrazin, o-M. (Th. Curtius) 85, 427; Semicarbazid 419; Nitroso-o-M. 419; Azid 420. m-M. 428, 430; Dibenzoyl-m-M. 431; Nitrosoderivat 432; Azid 432. p-M. 442; Dibenzoyl- u. Nitrosoderivat 445; Azid 446.

— 8 IV —

$C_8H_9O_2NHg$ Aminoquecksilberacetat, Darstellung des o- u. p-A.s (F. Reitzenstein u. G. Bönitsch) 86, 76; Kondensation von p-A. mit Propargylacetal 77; mit Dinitrophenylpyridinchlorid 81.

$C_8H_9O_2JS$ p-Jodphenyläthylsulfon, Verbindungen des p-J.s mit mehrwertigem Jod (C. Willgerodt u. M. Klinger) 85, 193.

C_9-Gruppe.

C_9H_{10} Hydrinden, α-Phenyl-γ-piperonylpyr-H. (C. Striegler) 86, 244; Salze 245; α-Phenyl-γ-anisylpyr-H. 249; Salze 250; Anhydrid des 1,9-Dioxy-1,3-diphenyl-7-methylocto-H.s (A. Rosenburg) 253; stereoisomere 1,9-Dioxy-1-phenyl-3-piperonyl-7-methylocto-H.e (C. Striegler) 264.

— 9 II —

C_9H_7N Chinolin, Farbstoff aus Tetrahydro-Ch. u. Bromcyanpyridin (W. König u. G. A. Becker) 85, 381; aus Tetrahydro-p-, m- u. o-methyl-Ch. u. Bromcyanpyridin 381, 382; aus Tetrahydro-p-methoxy-Ch. u. Bromcyanpyridin 382; Tetrahydro-α- u. β-naphtho-Ch. 383.

C_9H_8O Zimtaldehyd, Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Z. u. Ammoniak (P. Petrenko-Kritschenko) 85, 38.

$C_9H_{11}N$ Tetrahydrochinolin, α, γ-Diphenyl-2-methyl-Bz-T. (A. Rosenburg) 86, 256; α-Phenyl-γ-piperonyl-2-methyl-Bz-T. (C. Striegler) 262; α-Phenyl-γ-anisyl-2-methyl-Bz-T. (G. S. Cruikshanks) 271.

$C_9H_{14}O_5$ Acetondicarbonsäureäthylester, über die Kondensation des A.s mit Aldehyden, Ammoniak u. Aminen (P. Petrenko-Kritschenko) 85, 1.

$C_9H_{14}N_2$ 2,4-Dimethylbenzylhydrazin (Th. Curtius) 85, 137, 140; Monochlorid 139; Bichlorid 141; Sulfat, Oxalat, Pikrat 142; Oxydation des 2,4-D.s 142; Spaltung des 2,4-D. beim Kochen mit Salzsäure 143; Dibenzoyl- u. Diacetylderivat des 2,4-D.s 144, 145; Semicarbazid u. Thiosemicarbazid 145; Nitroso- u. Nitroso-2,4-dimethylbenzal-Derivat 147; Azid 147; Zersetzung des Azids mit Säure 148; Einwirkung von 2,4-D. auf Acetessigester 150; Pyrazolonbildung 151.

$C_9H_{18}O_3$ Äthoxyacroleinacetal, Darstellung des Ä.s (F. Reitzenstein u. G. Bönitsch) 86, 35, 36; Kondensation von Ä. mit primärem aromat. Amin u. mit Leukobasen 50; mit o-Aminophenylquecksilberchlorid 79.

— 9 III —

$C_9H_7O_2N$ Indolcarbonsäure, Farbstoff aus dem Aldehyd der α-Methyl-I. u. Chinaldinjodmethylat (W. König) 85, 519; aus dem Aldehyd der α-Methyl-I. u. Lepidinjodmethylat 521.

$C_9H_{19}O_3Br$ β-Äthoxy-α-brompropionaldehydacetal, Darstellung des β-Äthoxyacroleinacetals aus β-Ä. (F. Reitzenstein u. G. Bönitsch) 86, 36.

C_{10}-Gruppe

$C_{10}H_9N$ Chinaldin, Farbstoff aus Tetrahydro-Ch. u. aus Tetrahydro-p-methyl-Ch. u. Bromcyanpyridin (W. König u. G. A. Becker) 85, 382, 383; Farbstoff aus dem Aldehyd der α-Methylindol-β-carbonsäure u. Ch.-jodmethylat (W. König) 85, 519; aus Ch.-methylperchlorat 520.

Lepidin, Farbstoff aus dem Aldehyd der α-Methylindol-β-carbonsäure u. L.-jodmethylat (W. König) 85, 521; freie Base des L.-farbstoffs 522.

Naphthylamin, Farbstoffe aus Äthyl-α- u. β-N. u. Bromcyanpyridin (W. König u. G. A. Becker) 85, 375.

$C_{10}H_{16}O$ Fenchon, Versuche, d-F. oder Campher an Benzalacetophenon oder an andere α,β-ungesättigte Ketone zu addieren (R. Georgi u. A. Schwyzer) 86, 273.

$C_{10}H_{16}N_2$ p-Isopropylbenzylhydrazin (Th. Curtius) 85, 172; salzsaures p-I. 171; Nitroso-p-I. 172; Azid 173.

$C_{10}H_{18}O$ Menthon, bicyklischer Ketonalkohol durch Addition von M. an Benzalacetophenon (H. Stobbe u. A. Rosenburg) 86, 226.

$C_{10}H_{18}O_4$ Sebacinsäure, über die Oxydationsprodukte der S. (E. Bödtker) 85, 221.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{20}O_2$ Undecylensäure, Strukturbestimmung der U., Methoxy- u. Äthoxy-U. (J. Jegorow) 86, 539.

— 11 III —

$C_{11}H_{12}ON_2$ 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon (Th. Curtius) 85, 50; Isonitrosoverbindung 54; Nitroverbindung 57; Silbersalze 56, 59; Kondensationsprodukt mit Anilin 58; Dichlorderivat des B.s 60; Dibromderivat 60; Benzal-Derivat 61; Azo-p-toluol-Derivat 62; Reduktion des Isonitroso-Derivats 62; Rubazonsäure des 1-B.s 63; Pyrazolblau des 1-Bs 65; Verhalten des B.s gegen Permangenat in alkalischer Lösung 66; Dimethyl-Derivat des 1-B.s (1-Benzylantipyrin) 67; Nitroverbindung des letzteren 70; 1-p-Methyl-B. 75; Isonitrosoverbindung des letzteren 76; Dimethyl-Derivat (p-Methylbenzylantipyrin) 77; o-Methoxy-1-B. 418.

— 11 IV —

$C_{11}H_7O_6N_4Cl$ Trinitrophenylpyridiniumchlorid, über Tr. (Th. Zincke) 85, 217.

$C_{11}H_9O_4N_3Cl$ Dinitrophenylpyridiniumchlorid, über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf D. (Th. Zincke u. G. Weisspfenning) 85, 211; Schwefelbetain aus D. 212; Überführung von D. in Dinitrophenylmercaptan und in Dinitrophenylsulfid 216.

$C_{11}H_9O_4N_4Cl$ Dinitroamidopyridiniumchlorid, über 1,3,6,4-D. (Th. Zincke u. G. Weisspfenning) 85, 207; Einwirkung von Anilin u. von Alkali auf D. 208, 209.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{10}O_4$ Chinhydron, über Ch.e u. Oxoniumsalze (H. von Liebig) 85, 126; über die Dissoziation von Ch. in wäßriger Lösung (R. Luther u. A. Leubner) 314.

$C_{12}H_{12}N_2$ Diphenylhydrazin, Acetyl-D. (H. Stobbe u. A. Rosenburg) 86, 231.

$C_{12}H_{15}N$ Carbazolin, Farbstoff aus C. u. Bromcyanpyridin (W. König u. G. A. Becker) 85, 380.

$C_{12}H_{24}O_2$ Laurinsäure, Additionsprodukt von L. u. Schwefelsäure (B. W. van Edik Thieme) 85, 298.

— 12 III —

$C_{12}H_{10}ON_2$ Oxyazobenzol, Spaltung von O. durch Chlor (M. P. Schmidt) 85, 237; durch Brom 238; durch Unterchlorigsäure 238.

$C_{12}H_{12}O_3N_2$ 1-Piperonyl-3-methyl-5-pyrazolon (Th. Curtius) 85, 472; Isonitroso-Derivat 473.

$C_{12}H_{14}ON_2$ 1-Benzyl-3-methylpyridazinon (Th. Curtius) 85, 53.

— 12 IV —

$C_{12}N_2O_2JS$ p-Jodphenylphenylsulfon, seine Muttersubstanzen u. seine Derivate mit mehrwertigem Jod (C. Willgerodt u. M. Klinger) 85, 194.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{10}$ Fluoren, Darstellung von Monoacetyl-9-amino-Fl. (Th. Curtius u. K. Kof) 86, 131.

— 13 II —

$C_{13}H_8O$ Fluorenon, über die Reduktion der Ketonhydrazine u. Ketazine des Fl.s (Th. Curtius u. K. Kof) 86, 113; Hydrazin des Fl.s 127; Benzalhydrazin 129; Überführung des Fl.-hydrazins in Di-9-fluorylamin 129; Ketazin des Fl.s 130; Überführung des Ketazins in Monoacetyl-9-aminofluoren 131.

$C_{13}H_{10}O_3$ 2,4-Dioxybenzophenon (H. von Liebig) 85, 248; Diacetylderivat 249; Verbindung mit Resorcinbenzein 249.

— 13 III —

$C_{13}H_{12}O_2S_2$ Diphenylsulfoxydmethan (O. Hinsberg) 85, 344; Verhalten gegen Säuren u. gegen Alkali 345; Benzolazoverbindung 346.

$C_{13}H_{12}O_2S_2$ Phenylsulfoxydphenylsulfonmethan (O. Hinsberg) 85, 346.

$C_{13}H_{13}ON_3$ p-Diphenylaminharnstoff (A. Krammer) 86, 360; Kondensation mit Anilin, o-, m- u. p-Toluidin 361, 362; Nitroderivate 363.

— 13 IV —

$C_{13}H_9O_4JS$ p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon, über p-J. und seine Derivate mit mehrwertigem Jod (C. Willgerodt u. M. Plocksties) 85, 203.

$C_{13}H_{11}O_2JS$ p-Jodphenyl-p-tolylsulfon, über p-J. u. seine Derivate mit mehrwertigem Jod (C. Willgerodt u. M. Plocksties) 85, 198.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{10}$ Anthracen, zur Kenntnis des α-Methyl-A.s u. einiger A.-Derivate (O. Fischer u. H. Ziegler) 86, 289; α-Chlor-A. 293; Einwirkung von Sonnenlicht auf verschiedene A.-Abkömmlinge 294; Para-α-methyl-A. 295; Para-α-Chlor-A. 295; Para-1,4-Chlormethyl-A. 296; Paramesobrom- u. Para-α-chlormesobrom-A. 296.

— 14 II —

$C_{14}H_8O_2$ Anthrachinon, Mononitro-1,4-oxymethyl-A. (O. Fischer u. H. Ziegler) 86, 292; Mononitro-α-methyl-A. 292; Carbonsäure des Mononitro-1-A.s 293; Trimethoxy-1,2,8-A. 298; 1,4,5,8-Tetraoxy-A. 299; 1,4,5,8-Tetramethoxy-A. 300; Diacetyldimethoxy-A. 303; 1,3,5,7-Tetramethyl-A. 304.

$C_{14}H_{10}O$ Anthranol, 1,4-Chlormethyl-A. (O. Fischer u. H. Ziegler) 86, 291.

$C_{14}H_{10}O_3$ Dioxybenzoylbenzoesäure, Darstellung d. 2,4-D. (H. von Liebig) 85, 261; Diacetylderivat 262; Trimethylderivate 262.

$C_{14}H_{12}N_2$ Benzaldazin, über die Einwirk. von Chlor auf B. (R. Stollé) 85, 386; Zersetzung von 2,4-Dimethyl-B. beim Erhitzen (Th. Curtius) 85, 482.

$C_{14}H_{15}N$ Dibenzylamin, über m-Chlor-D. (Th. Curtius) 85, 179; o-Äthoxy- u. o-Methoxy-D. 410, 411; m-Methoxy-D. 433; primäres Amin 436; p-Methoxy-D. 453; Salze 454.

— 14 III —

$C_{14}H_{10}ON_2$ Diphenylfurodiazol, Darstellung von D. (R. Stollé) 85, 388, 390.

$C_{14}H_{10}O_2J_2$ p-Dijodbenzoin (C. Willgerodt u. A. Ucke) 86, 281; Benzoat 282; Überführung des p-D.s in p-Dijodbenzil 283.

$C_{14}H_{10}N_2Cl_2$ Chlorbenzaldazin, m-Chl. (Th. Curtius) 85, 177; Reduktion des m-Chl.s mit Zinkstaub u. Eisessig 178; mit Natriumamalgam 184; Tetrabromid des o-Chl.s 480.

$C_{14}H_{12}ON_2$ Benzalbenzhydrazid, über die Einwirkung von Chlor auf B. (R. Stollé) 85, 386.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ Oxybenzaldazin (Salazin), Reduktion von o- u. m-O. in alkalischer Lösung (Th. Curtius) 85, 393; Darstellung von m-O. 398; Reduktion von Äthern der O.e 403; Äther des o-O.s u. ihre Reduktion in saurer Lösung 406; o-Äth.-O. 407; o-Meth-O. 408; o-Benz-O. 409; Reduktion des o-Meth-O.s in alkalischer Lösung 412; Darstellung von m-Meth-O. 422; Reduktion von m-Meth.O. in saurer Lösung 433; Darstellung von p-Meth-O. 437; Reduktion von p-Meth-O. in alkalischer Lösung 438; in saurer Lösung 453; Reduktion des Methylenäthers des 3,5-Di-O.s (Piperonaldazin) 455.

$C_{14}H_{13}NCl_2$ m-Chlordibenzylamin (Th. Curtius) 85, 179; salzsaures m-Chl. 178; salpetersaures u. salpetrigsaures m-Ch. 180, 181; Nitrosamin 181; Reduktion des letzteren 182.

$C_{14}H_{14}N_2Cl_2$ m-Chlordibenzylhydrazin, symm. (Th. Curtius) 85, 185; salzsaures symm. m-Chl. 184; Dibenzoyl-m-Chl. 185; Diacetyl- u. Dinitrosoderivat 186; Mononitrosohydrazon 187.

$C_{14}H_{16}O_2N_2$ Oxydibenzylhydrazin, symm. o-O. (Th. Curtius) 85, 394; Bichlorid 395; Diacetylverbindung u. deren Diacetylester 396; Nitrosoderivat 397; Nitrosohydrazon 397.

Symm. m-O. 399; Bichlorid 400; Diacetylverbindung u. deren Diacetylester 401; Nitrosohydrazon 402.

— 14 IV —

$C_{14}H_{13}O_2JS$ p-Jodphenyl-p-xylylsulfon, über p-J. u. seine Derivate mit mehrwertigem Jod (C. Willgerodt u. M. Plocksties) 85, 205.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{12}$ Methylanthracen, zur Kenntnis des α-M.s u. einiger Anthracenderivate (O. Fischer u. H. Ziegler) 86, 289; Di-

hydro-α-M. 289; 1,4-Chlor-M. 290; Dihydro-1,4-chlor-M. 290; Addition von Brom an 1,4-Chlor-M. 291; Para-α-M. 295; Para-1,4-Chlor-M. 296.

— 15 II —

$C_{15}H_{10}O_4$ Chrysophansäure, über die Einwirkung von Ammoniak auf Monomethyläther der Chr. (O. A. Oesterle) 85, 230.

— 15 III —

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ o-Oxybenzyl-o-methoxybenzalhydrazon (Th. Curtius) 85, 422.

— 15 IV —

$C_{15}H_{13}O_4JS$ p-Jodphenyl-p-benzoesäureäthylestersulfon, über p-J. u. Derivate mit mehrwertigem Jod (C. Willgerodt u. M. Plocksties) 85, 204.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{14}O_5$ Anisoylparaoxybenzoesäuremethylester (F. Mauthner) 85, 312.

— 16 III —

$C_{16}H_{12}O_4N_2$ Piperonaldazin, über Reduktion von P. (Th. Curtius) 85, 455; Darstell. von P. 457; Mono- u. Dihydrochlorid 458; Sulfat u. Tetrabromid 459; Di- u. Monohydrobromid 460; Hydrazon 461; Nitroso-, Acetyl- u. Benzoyl-Derivat 462, 463.

$C_{16}H_{14}ON_2$ 1-Benzyl-3-phenyl-5-pyrazolon (Th. Curtius) 85, 52; Isonitrosoverbindung 55; N-2,4-Dimethyl-B. 151.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Methoxybenzaldazin (Th. Curtius) 85, 422; salzsaures m-M. 424; Reduktion von m-M. in alkalischer Lösung 425.

$C_{16}H_{16}O_4N_2$ Dipiperonylhydrazin, über symm. D. (Th. Curtius) 85, 470; salzs. symm. D. 475; Diacetyl-, Dibenzoyl- u. Dinitroso-D. 478 ff.

$C_{16}H_{18}O_2N_2$ Methoxybenzyl-o-äthoxybenzalhydrazon, o-M. (Th. Curtius) 85, 412; Acetyl-, Benzoyl- u. Nitrosoderivat 413, 414; Nitrosoderivat der m-Verbindung 426; Darstellung der p-Verbindung 438; Nitroso-, Acetyl- u. Benzoylderivat 439.

$C_{16}H_{20}O_2N_2$ Methoxydibenzylhydrazin, salzs. symm. o-M. (Th. Curtius) 85, 414; Diacetyl-, Dibenzoyl- u. Dinitroso-Derivat 415, 416.
Salzs. symm. m-M. 425; salzs. symm. p-M. 448, 449; Hydrazon 451; Nitroso- u. Diacetylderivat 451.

— 16 IV —

$C_{16}H_{17}O_4N_2Cl$ Dinitrophenyldipyridiniumchlorid, über 1,3,4,6-D. (Th. Zincke u. G. Weisspfenning) 85, 207; Einwirkung von Anilin auf D. 207; Einwirk. von Phenylhydrazin auf D. 210; über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf D. 211; Schwefelbetain aus D. 213.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{13}N$ Benzalchinaldin, eine Synthese von B. (v. Ismailsky) 85, 90.

$C_{17}H_{14}O_5$ Trimethoxyanthrarufin (O. Fischer u. H. Ziegler) 86, 297.

$C_{17}H_{16}O_5$ Veratroylvanillinsäuremethylester (F. Mauthner) 85, 313.

$C_{17}H_{20}N_2$ Tetramethyl-p-diaminobenzophenon (Michlers Keton), über die Reduktion der Ketonhydrazine u. Ketazine des T.s (Th. Curtius u. K. Kof) 86, 113; Hydrazin des T.s 119; Thio-

carbohydrazid 121; Benzalhydrazin 121; symm. Dihydrazin 122, 125; Methanderivat 126; Ketazin 126.

— 17 III —

$C_{17}H_{14}O_3N_2$ 1-Piperonyl-3-phenyl-5-pyrazolon (Th. Curtius) 85, 473; Isonitrosoderivat 474; Pyridazinon 475.

$C_{17}H_{20}ON_2$ Dimethyldiamidodi-o-tolylketon, über D. (B. Rassow u. O. Reuter) 85, 501.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{18}O_7$ Trimethylgalloylparaoxybenzoesäuremethylester (F. Mauthner) 85, 311.

Veratroylparaoxybenzoesäuremethylester (F. Mauthner) 85, 314.

$C_{18}H_{34}O_2$ Oleinsäure, Erhitzen des Produktes der Addition von Stickstofftetroxyd an O. in Wasser zwecks der Strukturbestimmung (J. Jegorow) 86, 524; Einwirkung konz. Salzsäure auf das Additionsprodukt 531; Strukturbestimmung der Iso-O. u. der Ricin-O. 539.

— 18 III —

$C_{18}H_{18}ON_2$ 2,4-Dimethylbenzyl-3-phenyl-5-pyrazolon (Th. Curtius) 85, 151; Isonitrosoderivat 152; Pyridazinon 154.

$C_{18}H_{22}ON_2$ Trimethyldiamido-o-tolylketon (B. Rassow u. O. Reuter) 85, 502.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{12}O_3$ Resorcinbenzein über R. (H. von Liebig) 85, 97, 241; Dioxybenzophenon-γ-R. 241; γ-R. 242, 244; γ-R. aus 3,6-Dioxyphenylxanthen 248; aus α- u. β-R. 243; α-R. aus γ-R. 244; α-R. 245; Alkoholverbindung des β-R.s 246; Alkohol-Wasserverbindung des β-R. 246; β-R. aus 2,4-Dioxybenzophenon u. R. 247; α, β, γ-R.-hydrat 247; δ-R. 250; Diacetyl-R. 250; Monoacetyl-R. 252; Monomethyl- u. Dimethyl-R. 253; Zerlegung des R.s 254; Nitrobenzol-, Anilin- u. Phenol-R. 256; Molekulargewichtsbestimmungen 266; Kaliumsalz des R.s 273; Oxoniumsalze 277.

$C_{19}H_{14}O_3$ 3,6-Dioxyphenylxanthen (H. von Liebig) 85, 254; Diacetyl-3,6-D. 254; Sulfonsäure des letzteren 255.

$C_{19}H_{20}O_6$ Trimethylgalloylvanillinsäuremethylester (F. Mauthner) 85, 311.

— 19 III —

$C_{19}H_{24}ON_2$ Tetramethyldiamidodi-o-tolylketon (B. Rassow u. O. Reuter) 85, 503; Reduktion des T. zum Carbinol 506; Überführung in Auramin GGG 507.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{12}O_3$ Fluoran, Kaliumsalz des Fl.s (H. von Liebig) 85, 271.

$C_{20}H_{12}O_5$ Fluorescein, über Fl. (H. von Liebig) 85, 97, 241; über die Methylester des Fl.s 121; α-Fl. 258; β-Fl. I 259; β-Fl. II 260; γ-Fl. 261, 263; δ-Fl. 264; Molekulargewichtsbestimmungen 266; Diacetyl- u. Monoacetyl-Fl. 267; Salze des Fl.s 269; Methyläther des Fl.s 273; rotes u. gelbes Eisessig-Fl. 280; Phenolat des Fl. 281; Chlorid u. Sulfat des Fl.s 282; verschiedene Chloride des Dimethyl-Fl.s 283. — Über

Fl. 86, 472; Theoretisches 473; über 3,3' oder 4,5-Dinitro-Fl. 480; Fl.-Äther 486; Darstellung von rotgelbem u. braunrotem Mononatriumsalz des Fl.s 495, 496; δ-Fl. 496; Hydrat des Fl.s 497; β-Fl. 498; 4,5-Dinitro-Fl. u. Salze dess. 499 u. ff. Äther des Fl.s 502 u. ff.; Reduktion der Fl.-Äther 512.

$C_{20}H_{14}O_5$ Fluorescin, Darstellung des Fl.s (H. von Liebig) 85, 268; Äther des Fl.s 86, 511.

$C_{20}H_{22}O_2$ Diphenyldioxybicyklooctan (R. Georgi) 86, 233; Monobenzoat u. Mono-m-nitrobenzoat 234; Monophenylurethan 235; Isopinakon 237; Bildung eines Diphenylketobicyklooctans 237; Semicarbazon des letzteren 238; Kondensation des D.s mit aromatischen Aldehyden 238.

$C_{20}H_{22}O_9$ Trimethyl-3,4-gallussäuremethylester (F. Mauthner) 85, 310.

$C_{20}H_{24}N_2$ p-Isopropylbenzaldazin (Th. Curtius) 85, 162; Hydrazon 163; Benzoyl- u. Nitrosoverbindung 164, 165.

$C_{20}H_{28}N_2$ 2,4,5-Trimethyldibenzylhydrazin, asymm. (Th. Curtius) 85, 155; Salze 156; Aceton-, Isobutylaldehyd-, Diacetyl- u. Monobenzoylverbindung 157, 158; Semicarbazid 159; Äthylazoniumjodid- u. Tetrazonderivat 159.

p-Isopropyldibenzylhydrazin, symm. (Th. Curtius) 85, 166; Diacetyl- u. Dinitrosoverbindung 167; Hydrotetrazon 169.

$C_{20}H_{30}O_2$ Lävopimarsäure, über L. (J. König) 85, 540; Darstellung reiner L. 544; Erhitzungsversuche mit L. 549.

Kolophonsäuren, Entstehung der K. beim Erhitzen der Lävopimarsäure (J. König) 85, 549.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{20}O_4$ α-Benzoyl-β-piperonyl-β-cyklopentanonyläthan (C. Striegler) 86, 241, 243; Disemicarbazon 242; Mono- u. Dioxim 243; Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Diketon 244; Kondensation des Diketons mit aromatischen Aldehyden 246.

$C_{21}H_{22}O_3$ α-Benzoyl-β-anisyl-β-cyklopentanonyläther (C. Striegler) 86, 248; Disemicarbazon 249.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{16}N_2$ α-Naphthaldazin (Th. Curtius) 85, 481; Tetrabromid 481; Dihydrobromid 482.

$C_{22}H_{24}O_2$ α-Benzoyl-β-phenyl-β-(3-methylcyklohexanonyl)äthan, Darstellung der beiden stereoisomeren α-B.e (A. Rosenburg) 86, 250; Diketon A 251; Monosemicarbazon, Monoxim u. Oximsemicarbazon 252; Reduktion des Diketons A 253; Kondensation mit Benzaldehyd 254; Isodiketon B 255; Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf die beiden Diketone 256.

$C_{22}H_{42}O_2$ Erukasäure, Strukturbestimmung der E. (J. Jegorow) 86, 539.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{24}O_4$ α-Benzoyl-β-piperonyl-β-(3-methylcyklohexanonyl)äthan, die beiden stereoisomeren α-B.e (C. Striegler) 86, 257; Diketon A 257; Disemicarbazon u. Monoxim 258; Oxydation des Diketons A 259; Isodiketon B 260; Disemicarbazon, Mono- u. Dioxim des Isodiketons 261; Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf die beiden Diketone 262; Reduktion der beiden Diketone 264; Spaltung der beiden Diketone 265.

$C_{23}H_{26}O_3$ α-Benzoyl-β-anisyl-β-(3-methylcyklohexanonyl)äthan, Darstellung der beiden stereoisomeren α-B.e (G. S. Cruikshanks)

86, 269; Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf die beiden Diketone 271.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{36}O_2$ α-Zimtacyl-β-phenyl-β-(3-methylcyklohexanonyl)äthan (G. S. Cruikshanks) 86, 272.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{30}O_2$ 2,4-Diphenyl-5-isopropyl-8-methyl-9-keto-4-oxybicycloctan, Darstellung des 2,4-D.s (H. Stobbe u. A. Rosenburg) 86, 229; Oxim 230; Semicarbazon 231.

— 25 III —

$C_{25}H_{31}ON_3$ Tetramethyltriamidophenyldi-o-tolylcarbinol (B. Rassow u. O. Reuter) 85, 508.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{32}O_2$ Cerotinsäure, C. aus dem Ghedda- oder ostindischen Wachs (A. Lipp u. E. Kuhn) 86, 191; Methylester 192; Amid 192; Anilid 193.

$C_{26}H_{54}O$ Cerylalkohol, C. aus dem Ghedda- oder ostindischen Wachs (A. Lipp u. E. Kuhn) 86, 193; Benzoesäureester des C.s 195.

— 26 III —

$C_{26}H_{33}ON_3$ Pentamethyltriamidophenyldi-o-tolylcarbinol (B. Rassow u. O. Reuter) 85, 510.

C_{27}-Gruppe.

$C_{27}H_{34}O_2$ α-Benzoyl-β-phenyl-β-(2-benzalcyklopentanonyl)äthan, Bildung der beiden stereoisomeren α-B.e (R. Georgi) 86, 238; Umlagerung der beiden α-B.e durch Licht 239.

— 27 III —

$C_{27}H_{35}ON_3$ Hexamethyltriamidophenyldi-o-tolylcarbinol (B. Rassow u. O. Reuter) 85, 512.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{24}O_2$ α-Benzoyl-β-phenyl-β-(2-piperonylidencyklopentanonyl)äthan, Bildung der beiden stereoisomeren α-B.e (R. Georgi) 86, 240.

$C_{28}H_{24}O_4$ α-Benzoyl-β-piperonyl-β-(2-2-benzalcyklopentanonyl)äthan (C. Striegler) 86, 247.

$C_{28}H_{26}O_3$ α-Benzoyl-β-phenyl-β-(2-anisylidencyklopentanonyl)äthan, Bildung der beiden stereoisomeren α-B.e (R. Georgi) 86, 241.

C_{29}-Gruppe.

$C_{29}H_{24}O_6$ α-Benzoyl-β-piperonyl-β-(2-piperonylidencyklopentanonyl)äthan (C. Striegler) 86, 246.

$C_{29}H_{26}O_5$ α-Benzol-β-piperonyl-β-(2-anisylidencyklopentanonyl)äthan (C. Striegler) 86, 247.

C_{39}-Gruppe.

$C_{39}H_{74}O_6$ Trilaurin, Einwirkung konz. Schwefelsäure auf Tr. (B. W. van Eldik Thieme) 85, 284; Einwirkung von Laurinaten auf α-Di- u. α-Monochlorhydrin 286; Darstell. von α- u. β-Mono- u. Dilaurin 289 ff.; Zersetzung von Tr. durch konz. Schwefelsäure 299.

Ausgegeben am 30. November 1912.

1912. No. 24.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN
VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 86.
ZWÖLFTES HEFT.

CHEM. LIBRARY
DEC 31 1912
UNIV. OF MICH.

LEIPZIG, 1912.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem Technischen Laboratorium der Universität Kiew. Joh. Jegorow: Über eine neue Bestimmungsmethode des Ortes der doppelten Bindung 521

K. Gebhard: Das Benzolproblem 540

L. Tschugaeff: Bemerkungen zur Abhandlung von Ernst Deussen: „Über eine neue Methode zur Prüfung optisch aktiver Verbindungen, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Rotationsdispersion“ 545

F. Mauthner: Über die Verkettung der Phenolcarbonsäuren. (Richtigstellung.) 550

Berichtigungen 551

Autorenregister 552

Sachregister 555

Formelregister 561

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:

Geheimrat Prof. Dr. Ernst von Meyer, Dresden, Lessingstr. 6.

Taschenspektroskop mit Skale und Linsenscheibe.

Polarisationsapparate, Spektralapparate, Kolorimeter,
Spektralphotometer, Projektionsapparate
und andere wissenschaftliche Instrumente.
Preislisten kostenlos.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

W. SPOERHASE

vorm. Staudinger & Co., Gießen

Deutschlands ältestes Institut für Präzisionswagenbau.

Analysenwagen, Probier- und technische Wagen

Anerkannt erstklassiges Fabrikat.

Höchste Auszeichnungen. Preisliste gratis.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig

Lassar-Cohn, Dr., Prof. in Königsberg i. Pr. **Einführung in die Chemie in leichtfaßlicher Form.** Vierte, verbesserte Anflage. X, 301 S. mit 60 Abbildungen im Text. 1913. Geb. M. 4.80.

Besser als alle Empfehlungen sprechen die immer wieder sich notwendig machenden neuen Auflagen der Lassar-Cohnschen Bücher für deren Güte und Brauchbarkeit.